



METODY LABORATORYJNEJ ANALIZY GLEB I NAWOZÓW

Zofia E. Tyszkiewicz • Sławomir Roj-Rojewski
Robert Czubaszek • Adam Łukowski

**METODY LABORATORYJNEJ
ANALIZY GLEB I NAWOZÓW**
Skrypt do zajęć laboratoryjnych

Zofia E. Tyszkiewicz, Sławomir Roj-Rojewski,
Robert Czubaszek, Adam Łukowski



**Politechnika
Białostocka**

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ
BIAŁYSTOK 2024

Recenzent:
dr hab. Elżbieta Jekatierynczuk-Rudczyk, prof. UWB

Redaktor naukowy dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka:
dr hab. inż. Izabela Anna Tałałaj, prof. PB

Korekta językowa:
Edyta Chrzanowska

Skład, grafika:
Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Okładka:
Marcin Dominów

Zdjęcie na okładce:
Alexandra_Koch

<https://pixabay.com/pl/illustrations/trawa-gleba-grunt-ziemia-%C5%82%C4%85ka-5919548/>

© Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2024

ISBN 978-83-68077-49-0 (e-Book)
DOI: 10.24427/978-83-68077-49-0



Publikacja jest udostępniona na licencji
Creative Commons Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 4.0
(CC BY-NC-ND 4.0).

Pełną treść licencji udostępniono na stronie
creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.pl.

Publikacja jest dostępna w Internecie na stronie Oficyny Wydawniczej PB.

Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej
ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok
e-mail: oficina.wydawnicza@pb.edu.pl
www.pb.edu.pl

Spis treści

Przedmowa.....	5
Wprowadzenie	6
1. Gleboznawstwo	7
1.1. Właściwości fizyczne gleb. Rodzaje utworów glebowych mineralnych. Oznaczanie składu granulometrycznego gleby metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego.....	7
1.2. Gęstość i porowatość gleby. Oznaczanie gęstości fazy stałej gleby metodami piknometryczną i biuretową.....	22
1.3. Właściwości wodne gleb. Postacie wody w glebie. Krzywa pF.....	30
1.4. Właściwości chemiczne gleb. Substancja organiczna gleby. Metody analiz substancji organicznej gleb. Oznaczanie zawartości węgla organicznego metodą Tiurina	39
1.5. Kompleks sorpcyjny i właściwości sorpcyjne gleb. Kwasowość gleb. Oznaczanie sumy zasad metodą Kappena. Oznaczanie kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena	45
1.6. Odczyn i właściwości buforowe gleb. Oznaczanie pH gleby w wodzie i w chlorku potasu. Oznaczanie właściwości buforowych gleby metodą Arrheniusa.....	52
1.7. Wapń i magnez w środowisku glebowym. Znaczenie węglanu wapnia. Oznaczanie zawartości węglanu wapnia za pomocą kalcymentru	61
1.8. Przyswajalne formy pierwiastków w glebie. Fosfor w środowisku glebowym. Oznaczanie przyswajalnych form fosforu metodą Egnera-Riehma	70
1.9. Potas w środowisku glebowym. Oznaczanie przyswajalnych form potasu metodą Egnera-Riehma	75
1.10. Azot w środowisku glebowym. Oznaczanie azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji.....	78
2. Nawożenie.....	83
2.1. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów azotowych.....	83
2.2. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów fosforowych	89
2.3. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów potasowych.....	95
2.4. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych	99
2.5. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów wieloskładnikowych.....	103

Literatura	110
Spis tabel.....	112
Spis rysunków	114

Przedmowa

Niniejszy skrypt zawiera wybór ćwiczeń laboratoryjnych w ramach przedmiotu gleboznawstwo i nawożenie. Z racji na dwa odrębne zagadnienia tematyczne pozycja składa się z dwu części – gleboznawstwa i nawożenia. Oczywiście wiedza i doświadczenie w zakresie gleboznawstwa pozwalają nam na bardziej efektywne gospodarowanie w ramach działalności rolniczej, m.in. przez skuteczne i racjonalne stosowanie nawozów. W obu częściach skryptu przedstawiono przebieg procedur (analiz, doświadczeń) powszechnie stosowanych w praktyce laboratoryjnej. Każdy temat wzbogacony jest dość obszernym wprowadzeniem teoretycznym, które ma pomóc studentom w interpretacji wyników badań laboratoryjnych. Zagadnienia teoretyczne zostały opracowane na podstawie ogólnodostępnej literatury z zakresu gleboznawstwa i nawożenia, w szczególności zaś wykorzystano znane i cenione podręczniki akademickie. Taka konstrukcja skryptu umożliwi zdobycie umiejętności zarówno praktycznych, jak i związanych z wiedzą, a przede wszystkim uczy logicznego myślenia i wyciągania wniosków z prowadzonych doświadczeń.

Pozycja skierowana jest głównie do studentów kierunku inżynieria rolno-spożywcza. Jednak ze względu na swój charakter polecana jest także nauczycielom i studentom innych kierunków studiów, na których zdobywają oni praktyczne umiejętności podczas zajęć laboratoryjnych w ramach przedmiotów gleboznawstwo i nawożenie, niezależnie, czy będą to zajęcia prowadzone w ramach jednego, wspólnego przedmiotu, czy też dwu różnych zajęć. Niewątpliwie jest to przewodnik po zajęciach laboratoryjnych pozwalających na zdobycie umiejętności wykonania prostych analiz oraz poznanie podstawowych właściwości środowiska glebowego związanych ze składem granulometrycznym, stosunkami wodnymi i chemicznymi właściwościami gleb. Prezentowana publikacja pozwala zrozumieć znaczenie podstawowych pierwiastków znajdujących się w glebie, w tym ich form występowania i dostępności dla roślin, a także ich rolę w odżywianiu, wzroście i rozwoju organizmów roślinnych.

Wprowadzenie

Gleboznawstwo to dziedzina nauki badająca gleby – ich pochodzenie i powstawanie, ale też właściwości i funkcje w środowisku przyrodniczym i kształtowaniu krajobrazu. Gleba jest podstawowym siedliskiem roślin, które czerpią z niej składniki niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju. Między innymi z tych powodów jest ona poddawana licznym zabiegom agrotechnicznym. Jednym z nich jest nawożenie, czyli dostarczanie do gleby składników pokarmowych. Podczas tego zabiegu wykorzystywane są odpowiednie nawozy w celu poprawy jakości gleby, co przyczynia się do zwiększenia plonów i ich jakości. Dodatkowo poprawia się struktura gleby oraz korzystnie kształtują się zbiorowiska mikroorganizmów glebowych. W przypadku źle prowadzonych zabiegów agrotechnicznych, w tym niewłaściwego nawożenia, gleba ulega tzw. zmęczeniu, a plonowanie roślin zostaje drastycznie ograniczone.

Należy też zauważyć, że gleboznawstwo i nawożenie gleb to bardzo ważne aspekty w koncepcji zrównoważonego rozwoju, która jest reakcją społeczną na szereg niekorzystnych zjawisk, jakie miały miejsce w krajach o intensywnej gospodarce. Realizacja wspomnianej koncepcji wymaga dużej wiedzy i stałego podnoszenia poziomu świadomości ekologicznej producentów i społeczeństwa. Konieczne jest budowanie holistycznego spojrzenia na kwestie środowiskowe, co ułatwi odnajdywanie rozwiązań problemów zgodnie z nowymi zasadami rozwoju. W tym kontekście niezmiernie ważna jest dbałość o zasobność gleby w składniki pokarmowe – powinno to stanowić podstawę zrównoważonej produkcji rolnej. Niewątpliwie pozycja, którą oddajemy do rąk czytelników, doskonale wpisuje się w ten nurt.

1. Gleboznawstwo

1.1. Właściwości fizyczne gleb. Rodzaje utworów glebowych mineralnych. Oznaczanie składu granulometrycznego gleby metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie zarówno teoretycznych wiadomości na temat właściwości fizycznych gleb, składu granulometrycznego, frakcji granulometrycznych oraz utworów glebowych, jak i metod analizy granulometrycznej gleb, ze szczególnym uwzględnieniem metody areometrycznej Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego.

Zakres ćwiczenia obejmuje analizę granulometryczną próbki glebowej z wykorzystaniem metody areometrycznej Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, rozpoznanie badanego utworu glebowego na podstawie uzyskanej zawartości poszczególnych frakcji granulometrycznych oraz wnioskowanie na temat jego właściwości.

1.1.1. Podstawy teoretyczne

Gleba jako układ trójfazowy i jej właściwości fizyczne

Gleba jest dynamicznym układem trójfazowym, złożonym z fazy stałej, ciekłej i gazowej. **Fazę stałą** stanowią cząstki mineralne, organiczne i kompleksowe połączenia organiczno-mineralne. Faza ta występuje w różnym stopniu rozdrobnienia. **Składnikami mineralnymi** gleb są przede wszystkim minerały pierwotne, takie jak: kwarc, skałenie, miki, pirokseny i amfibole, apatyt, hematyt, oraz minerały wtórne, np. ilaste (montmorylonit, illit, kaolinit, tlenki żelaza i inne). Do **składników organicznych** zaliczane są próchnica, resztki roślinne i zwierzęce znajdujące się w różnym stopniu rozkładu oraz organizmy żyjące w glebie (edafon). Składniki mineralne i martwe

składniki organiczne mają zdolność do tworzenia kompleksowych połączeń **mineralno-organicznych** o dużym stopniu dyspersji. Stosunek ilościowy składników mineralnych do organicznych wywiera istotny wpływ na właściwości gleb i stanowi jedno z kryteriów ich podziału. Ponadto właściwości gleb oraz zachodzące w nich procesy fizyczne, fizykochemiczne i biologiczne są zależne w dużym stopniu od rozdrobnienia stałej fazy gleby.

Fazę ciekłą gleby tworzą wodne roztwory rzeczywiste i koloidalne o bardzo zmiennych składach ilościowym i jakościowym. Natomiast **faza gazowa** reprezentowana jest przez powietrze glebowe.

Na całkowitą objętość gleby składają się objętość fazy stałej i objętość wolnych przestrzeni (porów glebowych) zajętych przez wodę bądź powietrze glebowe. Należy też podkreślić, że pomiędzy powietrzem glebowym i wodą występującymi w przestrzeniach znajdujących się między cząstkami stałej fazy gleby istnieje ścisły związek. Im więcej porów wypełnionych jest wodą, tym gleba jest słabiej napowietrzona (w mniejszej ilości wolnych przestrzeni występuje powietrze). I oczywiście odwrotnie – im więcej powietrza jest w glebie, tym mniejsze jest jej uwilgotnienie (mniej porów glebowych wypełnionych jest wodą).

Wzajemny układ trzech faz może ulegać znacznym zmianom pod wpływem procesów glebotwórczych i działalności człowieka. We wszystkich fazach zachodzą stałe lub okresowe przemiany decydujące o dynamizmie gleby. Na szczególną uwagę zasługują procesy powodujące przemianę związków organicznych w mineralne i odwrotnie – mineralnych w organiczne. Właściwości fizyczne gleby kształtują się zależnie od składu ilościowego i jakościowego jej trzech faz, a także wzajemnych relacji pomiędzy fazami. Wśród fizycznych właściwości gleby wyróżnia się **podstawowe** i **wtórne**.

Za **podstawowe właściwości fizyczne** uważa się te, które wynikają z jakości materiału glebowego i jego stosunku do zajmowanej przestrzeni. Zaliczamy do nich: skład granulometryczny, gęstość (stałej fazy gleby i objętościową), porowatość, zwięzłość i pulchność, plastyczność, konsystencję, lepkość, pęcznienie i kurczliwość, strukturę i barwę gleby.

Natomiast **wtórne właściwości fizyczne**, zwane też funkcjonalnymi, uzależnione są od właściwości pierwotnych. Wynikają z funkcjonowania gleby, m.in. jako środowiska życia organizmów żywych. Decydują o klimacie glebowym, a zalicza się do nich właściwości wodne, powietrzne i ciepłe gleby.

Właściwości fizyczne w znacznym stopniu wpływają na przebieg i tempo różnych procesów fizykochemicznych i biologicznych w glebie, a także na warunki bioekologiczne siedliska i zaopatrywanie roślin w wodę i powietrze.

Skład granulometryczny

Skład granulometryczny gleby (wcześniej nazywany mechanicznym) to procentowa zawartość poszczególnych frakcji granulometrycznych w stałej fazie gleby. Określa stan rozdrobnienia mineralnej części stałej fazy gleby. Z kolei **frakcją granulometryczną** nazywa się umownie przyjęty zbiór ziaren glebowych (objętych wspólną

nazwą) mieszczących się w przedziale liczb granicznych, które wyznaczają najmniejszą i największą średnicę zastępczą określonej frakcji. Wielkość średnic jest wyrażona w milimetrach.

Skład granulometryczny jest jedną z najważniejszych właściwości gleby. Wynika to z faktu, że stała faza gleby składa się z cząstek różnej wielkości, które różnią się pod względem chemiczno-mineralogicznym. Skład granulometryczny jest cechą bardzo mało zmienną, a w mniejszym lub w większym stopniu zależy od niego wiele różnych właściwości gleby. Na jego podstawie można ocenić (w pewnym przybliżeniu) np. stosunki wodno-powietrzne gleby, jej właściwości plastyczne, pojemność sorpcyjną, właściwości buforowe czy też zasobność w składniki pokarmowe.

Podział utworów mineralnych na frakcje granulometryczne oraz podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne (obowiązujące do 2008 roku)

W niniejszym rozdziale zaprezentowano Klasyfikację uziarnienia gleb według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (PTG), opracowaną przez nie *Systematykę gleb Polski* z 1989 roku oraz normę BN-78/9180-11. Powyższa klasyfikacja obowiązywała do roku 2008, ale jej wkład w olbrzymi dorobek polskiego gleboznawstwa jest nie do przecenienia, m.in. to właśnie na niej opierają się stosowane do dziś klasyfikacje bonitacyjne gruntów rolnych czy map glebowo-rolniczych. Zawarte w licznych pozycjach literatury, jak również na powszechnie wykorzystywanych mapach glebowo-rolniczych wyniki analizy składu granulometrycznego bazują na niżej podanych podziałach.

Nazwy i wymiary frakcji granulometrycznych według podziału PTG i Normy Branżowej BN-78/9180-11 obowiązujące do 2008 roku przedstawiono w tabeli 1.1. Podstawą podziału utworów na frakcje granulometryczne jest wielkość ziaren glebowych wyrażona w milimetrach. Poszczególne frakcje granulometryczne różnią się nie tylko wymiarami cząstek, lecz także składem mineralogicznym i chemicznym oraz właściwościami fizycznymi.

Części szkieletowe to mało aktywna część gleby, niemniej spełnia funkcję materiału zapasowego, z którego pod wpływem wietrzenia powstają frakcje o mniejszych średnicach. Najpospolitszymi minerałami tworzącymi szkielet glebowy są: kwarc, skalenie, miki i amfibole. Kamienie i żwir to przede wszystkim w niewielkim stopniu zmienione okruchy skalne. Stąd też ich skład mineralogiczny i chemiczny jest zbliżony do skał, z których powstały. Duża zawartość części szkieletowych w glebie, szczególnie jeśli znajdują się blisko powierzchni, jest zjawiskiem niepożądanym. Ich obecność utrudnia wykonanie zabiegów uprawowych, a w skrajnych przypadkach może je wręcz uniemożliwić. Części szkieletowe, zwłaszcza w glebach lekkich, wpływają ujemnie na ich właściwości, pogłębiając zbyt wysoką przepuszczalność i przewiewność. W związku z tym gleby piaszczyste z dodatkiem frakcji szkieletowych nie są w stanie utrzymać wilgoci i głęboko przesuszają. Z kolei pewna domieszka

części szkieletowych w glebach ciężkich (szczególnie ilastych) wzmagają przewodność, zdolność gleby do ogrzewania się oraz przepuszczalność dla powietrza i wody, co jest zjawiskiem korzystnym.

TABELA 1.1. Podział frakcji granulometrycznych według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego i Normy Branżowej BN-78/9180-11 (obowiązujący do 2008 roku)

Grupa frakcji	Fracje	Wymiary [mm]	
		wg PTG	wg BN-78/9180-11
Części szkieletowe	Kamienie:	>20	>20
	• grube	–	>200
	• średnie	–	200–100
	• drobne	–	100–20
	Żwir:	20–1	20–1
	• gruby	–	20–10
	• drobny	–	10–1
Części ziemiste	Piasek:	1,0–0,1	1,0–0,1
	• gruby	1,0–0,5	1,0–0,5
	• średni	0,5–0,25	0,5–0,25
	• drobny	0,25–0,1	0,25–0,1
	Pył:	0,1–0,02	0,1–0,02
	• gruby	0,1–0,05	0,1–0,05
	• drobny	0,05–0,02	0,05–0,02
	Części spławialne:	<0,02	<0,02
	• il pyłowy gruby	0,02–0,005	0,02–0,006
	• il pyłowy drobny	0,005–0,002	0,006–0,002
• il koloidalny	<0,002	<0,002	

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

Kamienie i żwir – frakcje wchodzące w skład części szkieletowych, to przede wszystkim w niewielkim stopniu zmienione okruchy skalne. Stąd też ich skład mineralogiczny i chemiczny jest zbliżony do skał, z których powstały. Duża zawartość części szkieletowych, szczególnie jeśli znajdują się blisko powierzchni gleby, jest zjawiskiem niepożądanym. Ich obecność utrudnia wykonanie zabiegów uprawowych, o czym już wspomniano.

Fracje piasku składają się przede wszystkim z kwarcu i krzemionki. W piasku grubym oprócz kwarcu może występować pewna domieszka skaleni i mik. We frakcjach tych jako powłoki mogą też występować gipsyt, hematyt i limonit, nadające im różne zabarwienie – od czerwonego do żółtego. Udział w glebie poszczególnych podfrakcji piasku oraz stopień obtoczenia ziaren zależą od ich genezy. Piaski lodowcowe są zazwyczaj grubsze, słabiej obtoczone, o bardziej urozmaiconym składzie

mineralnym niż piaski rzeczne. Najdrobniejsze, najlepiej obtoczone, budowane głównie przez kwarc są piaski eoliczne (wydmowe). Frakcje piasku wpływają rozluźniająco na glebę. Przy ich dużych ilościach zwiększają się nadmiernie przepuszczalność i przewodność gleb, zmniejszają zaś retencja wodna i wysokość podsiąku kapilarnego. Jednak obecność piasku drobnego w glebach piaszczystych nieco poprawia ich właściwości wodne.

Frakcje pyłu są bardzo ubogie w krzemiany i glinokrzemiany. Składają się niemal wyłącznie z drobnych ziaren kwarcu, którego ilość może dochodzić do 90%. W ich składzie można również spotkać amorficzną krzemionkę, skalenie i minerały ciężkie. Frakcje pyłu wywierają istotny wpływ na właściwości fizyczne gleb. Dzięki nim gleby piaszczyste zwiększają pojemność wodną i wysokość podsiąku kapilarnego. Ponadto zawartość frakcji pyłu drobnego wpływa korzystnie na tworzenie się agregatów glebowych, niezależnie od składu granulometrycznego. W utworach gliniastych frakcje pyłu zmniejszają pęcznienie, lepkość i plastyczność. Ich mała spoistość i wymiary powodują, że gleby pyłowe są szczególnie podatne na erozję wodną. Cechy omawianej frakcji przyczyniają się również do pionowego przemieszczania się cząstek pyłu w profilu glebowym i uszczelniania niektórych poziomów. Może to utrudniać, a w skrajnych przypadkach uniemożliwiać przenikanie korzeni roślin.

Frakcje spławialne, a głównie podfrakcja **ił pyłowego grubego**, składają się z krzemionki i nieznacznej ilości kwarcu. Wpływ tej podfrakcji na cechy fizyczne gleb jest podobny do wpływu frakcji pyłu. Małe lub średnie ilości iłu pyłowego grubego działają pozytywnie, natomiast jego znaczna ilość zmniejsza porowatość ogólną, a także trwałość struktury gleb. Tym samym wpływa negatywnie na właściwości powietrzno-wodne gleby. **Ił pyłowy drobny** budowany jest przede wszystkim przez krzemionkę i niewielką ilość minerałów ilastych, będących produktami wietrzenia chemicznego pierwotnych minerałów skałotwórczych. Im więcej minerałów ilastych, tym bardziej wpływ wspomnianej podfrakcji upodabnia się do właściwości **ił koloidalnego**, który składa się przede wszystkim z minerałów ilastych (do najważniejszych należą minerały grup kaolinitowej, illitowej i smektytowej), krzemionki, tlenków, a także wodorotlenków żelaza i glinu, cząstek organicznych oraz połączeń mineralno-organicznych.

Frakcje spławialne, a w szczególności ił koloidalny, mają istotny wpływ na właściwości fizyczne utworów glebowych. Obniżają porowatość i przepuszczalność powietrzno-wodną. Podnoszą natomiast plastyczność, spoistość, zwięzłość, pojemność wodną oraz zwiększają opór mechaniczny stawiany przez glebę korzeniom roślin. W glebach zawierających znaczące ilości cząstek najdrobniejszych przestwory glebowe (pory) mają bardzo małe średnice, co powoduje niekorzystny układ stosunków powietrzno-wodnych. Teoretyczny podsiąk kapilarny w takich glebach jest wysoki, lecz jego efektywność niewielka, gdyż ruch wody w bardzo wąskich kapilarach jest powolny. Jednocześnie przy dużej zawartości iłu koloidalnego przeważająca część wody jest związana siłami molekularnymi, co skutkuje brakiem możliwości pobierania jej przez rośliny. Obecność iłu zwiększa pojemność sorpcyjną gleb, co z kolei jest zjawiskiem korzystnym.

Występujące w przyrodzie **utwory glebowe** są mieszaniną różnych frakcji granulometrycznych (tabela 1.1). Frakcje te występują w różnych stosunkach ilościowych, tworząc albo **utwory monofrakcyjne**, w których przeważa jedna frakcja, albo **polifrakcyjne** (różnoziarniste), w których procentowa zawartość różnorodnych frakcji jest podobna. Grupy granulometryczne gleby (utwory glebowe) zostały określone na podstawie procentowego udziału frakcji (tabela 1.2). Charakteryzują się one odmiennymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi i technologicznymi, związanymi przede wszystkim z cechami frakcji dominującej oraz ilością i jakością koloidów glebowych.

TABELA 1.2. Podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (obowiązujący do 2008 roku)

Nazwa utworu	Zawartość frakcji mechanicznych [%]				
	kamienie	żwir	piasek	pył	części spławialne
Utwory kamieniste: • utwory słabo kamieniste • utwory średnio kamieniste • utwory silnie kamieniste	>25 >25 50–75 >75				
Utwory żwirowe: • żwiry piaszczyste • żwiry gliniaste		>50 >50 >50			0–20 <10 10–20
Utwory piaszczyste: • piasek luźny • piasek słabo gliniasty • piasek gliniasty lekki • piasek gliniasty mocny			dominuje dominuje dominuje dominuje dominuje		0–20 0–5 5–10 10–15 15–20
Utwory pyłowe: • pył zwykły • pył ilasty				>40 >40 >40	0–50 <35 35–50
Utwory gliniaste: • glina lekka • glina średnia • glina ciężka	różnoziarniste różnoziarniste różnoziarniste różnoziarniste				>20 20–35 35–50 >50
Utwory ilaste: • il właściwy • il pylasty			<10 <10 <10	<40 <25 25–40	>50 >50 >50

W utworach żwirowych, piaszczystych i gliniastych przy zawartości frakcji pyłu od 25% do 40% dodaje się określenie „pylasty”, np. piasek gliniasty lekki pylasty, glina średnia pylasta itp.

ŹRÓDŁO: oprac. na podstawie Mocek i in., 1997; Zawadzki, 1999

Utwory glebowe piaszczyste mają cechy zdeterminowane obecnością frakcji piasku. Odnznaczają się lekkością w uprawie mechanicznej, dużą zawartością powietrza, wysoką przepuszczalnością powietrzno-wodną, niewielkim podsiąkiem kapilarnym, brakiem zdolności magazynowania substancji pokarmowych, kompleksem sorpcyjnym o niewielkiej pojemności, niskimi właściwościami buforowymi oraz szybkim tempem rozkładu substancji organicznej. Nie mają więc zdolności do gromadzenia próchnicy. Tworzą się z nich gleby zbyt suche, mało żyzne, ale szybko się nagrzewające i biologicznie czynne. Ich jakość poprawia się w miarę zwiększania ilości części spławialnych. Tak więc porównując ze sobą utwory piaszczyste, najsłabsze są gleby wytworzone z piasków luźnych, a znacznie lepsze te z piasków gliniastych. Wraz ze wzrostem frakcji pyłu i części spławialnych poprawia się zdolność magazynowania wody i substancji pokarmowych w glebach. Zasada ta obowiązuje również w innych, nie tylko piaszczystych utworach glebowych.

Utwory glebowe gliniaste charakteryzują się korzystnym układem stosunków wodno-powietrznych (szczególnie gliny średnie; nie dotyczy glin ciężkich), są również zasobne w składniki pokarmowe. Z kolei gliny ciężkie i **utwory ilaste** mają bardzo dużą zawartość części spławialnych i koloidalnych, co w porównaniu z glinami średnimi pogarsza ich właściwości fizyczne. Gleby te wprawdzie wykazują dużą zasobność w składniki pokarmowe, co jest związane z ich wysoką pojemnością sorpcyjną, odznaczają się też wysoką pojemnością wodną, nie zabezpieczają jednak roślinom dostatecznej ilości powietrza, a znaczna część wody występuje w formie nieprzystawalnej dla roślin. Przepuszczalność powietrzna i wodna tych gleb jest zbyt niska, często więc przy nadmiarze wody dochodzi do niedotlenienia korzeni roślin oraz powstawania niekorzystnych warunków do życia pożytecznych mikroorganizmów glebowych. W wielu przypadkach najkorzystniejszą formą użytkowania tych gleb (zwanymi „ciężkimi”) są trwałe użytki zielone.

Utwory glebowe pyłowe, z punktu przydatności do uprawy, charakteryzują się korzystnymi cechami. Zapewniają roślinom dobre stosunki powietrzne i wodne. Zabezpieczają też składniki pokarmowe i mają zdolność do akumulacji próchnicy. Tworzą się z nich gleby strukturalne. Poziom próchniczny jest dobrze wykształcony, ma czarną barwę, a agregaty są trwałe i odporne na ugniatanie. Są jednak podatne na erozję wodną.

Na podstawie składu granulometrycznego gleb ustala się ich **kategorie agromomiczne**. Określają one właściwości retencyjne gleb i świadczą o różnej podatności na suszę – od gleb bardzo lekkich (bardzo podatnych) po gleby ciężkie (mało podatne; tabela 1.3).

TABELA 1.3. Podział na kategorie agronomiczne gleb

Kategoria	Grupa granulometryczna	Zawartość części spławialnych [%]
Bardzo lekka	<ul style="list-style-type: none"> • żwir piaszczysty • żwir gliniasty • piasek luźny • piasek luźny pylasty • piasek słabo gliniasty • piasek słabo gliniasty pylasty 	0–10
Lekka	<ul style="list-style-type: none"> • piasek gliniasty lekki • piasek gliniasty lekki pylasty • piasek gliniasty mocny • piasek gliniasty mocny pylasty 	11–20
Średnia	<ul style="list-style-type: none"> • glina lekka • glina lekka pylasta • pył zwykły • pył gliniasty • pył piaszczysty 	21–35
Ciężka	<ul style="list-style-type: none"> • glina średnia • glina średnia pylasta • glina ciężka • glina ciężka pylasta • pył ilasty • ił • ił pylasty 	>35

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych (obowiązująca od 2008 roku)

Skład granulometryczny wpływa na większość właściwości gleb, a w konsekwencji ich wartość użytkową. Jest więc naturalne, że klasyfikacje uziarnienia stale podlegają krytycznej ocenie i nie słabnie poszukiwanie uniwersalnego systemu.

Do niedawna stosowana w Polsce klasyfikacja uziarnienia opracowana przez Polskie Towarzystwo Gleboznawcze przez wiele lat dobrze spełniała swoje zadanie, choć niemal od początku wnioskowano o niezbędne zmiany. Wśród najważniejszych mankamentów wymienionych podziałów (klasyfikacja PTG i norma BN-78/9180-11) wymienia się zaliczanie frakcji piasku bardzo drobnego (0,1–0,005 mm) do pyłów oraz drobniejszej frakcji pyłowej (0,02–0,005/0,006 mm) do tzw. części spławialnych utożsamianych z iłami. Wskutek tego niektóre wyraźnie piaszczyste gleby muszą

być uznawane za pyły, a inne – typowo pyłowe, np. lessy ilaste – muszą być zaliczane do iłów, choć kłóci się to z oznaczeniami organoleptycznymi i ugruntowanym odbiorem takich pojęć jak „piasek” lub „pył”.

Od wielu lat w środowisku polskich gleboznawców była podnoszona konieczność dostosowania podziału na frakcje i grupy granulometryczne do klasyfikacji używanych na świecie. Stosowana w Polsce norma branżowa z 1978 roku była coraz trudniejsza do zaakceptowania w warunkach postępującej globalizacji wymiany myśli naukowej. Występujący w niej podział na frakcje granulometryczne uniemożliwiał bezpośrednie przetwarzanie danych oraz utrudniał współpracę ze specjalistami i instytucjami z innych państw. Skomplikował także publikowanie wyników polskich badań w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Dlatego też zdecydowano się na zasadnicze zmiany i od 2008 roku zaczęła obowiązywać nowa Klasyfikacja gleb i utworów mineralnych (tabele 1.4–1.5). Podział ten w największym możliwym stopniu jest zgodny ze standardami USDA i międzynarodową klasyfikacją FAO-WRB, ale też łączy niektóre rozwiązania ustanowione w polskiej normie PN-R-04033. Podkreśla tym samym specyfikę gleb dominujących na terenie naszego kraju.

TABELA 1.4. Podział utworów mineralnych na frakcje i podfrakcje granulometryczne

Nazwa frakcji i podfrakcji granulometrycznych	Symbol	Średnica ziaren (d) [mm]
A. CZĘŚCI SZKIELETOWE		
d > 2		
I. Frakcja blokowa	b	d > 600
II. Frakcja głazowa	gł	200 < d ≤ 600
III. Frakcja kamienista	k	75 < d ≤ 200
IV. Frakcja żwirowa:	ż	2 < d ≤ 75
1) żwir gruby	żgr	20 < d ≤ 75
2) żwir średni	żśr	5 < d ≤ 20
3) żwir drobny	żdr	2 d ≤ 5
B. CZĘŚCI ZIEMISTE		
d ≤ 2		
V. Frakcja piaskowa:	p	0,05 < d ≤ 2,0
1) piasek bardzo gruby	pbgr	1,0 < d ≤ 2,0
2) piasek gruby	pgr	0,5 < d ≤ 1,0
3) piasek średni	pśr	0,25 < d ≤ 0,5
4) piasek drobny	pdr	0,10 < d ≤ 0,25
5) piasek bardzo drobny	pbdr	0,05 < d ≤ 0,10
VI. Frakcja pyłowa	py	0,002 < d ≤ 0,05
1) pył gruby	pygr	0,02 < d ≤ 0,05
2) pył drobny	pydr	0,002 < d ≤ 0,02
VII. Frakcja iłowa	i	d ≤ 0,002

ŹRÓDŁO: *Klasyfikacja*, 2009.

Niestety w proponowanej klasyfikacji nie zawarto wskazówek metodycznych dotyczących laboratoryjnej analizy uziarnienia gleb, choć bardzo często było to postulowane. Jest to jednak trudne zagadnienie, częściowo regulowane normą PN-R-04034, wymagające odrębnej dyskusji specjalistów. Podobnie uszczegółowienia i ujednoczenia wymagają zasady polowej charakterystyki gleb (w tym oceny uziarnienia i szkieletowości gleb) oraz opisu profilu glebowego.

Podstawowe założenia podziału mineralnych utworów glebowych na frakcje granulometryczne to: gleby i utwory mineralne dzieli się na frakcje i podfrakcje granulometryczne według średnicy wyrażonej w milimetrach; utwory zawierające mineralne artefakty (np. odłamki betonu, cegieł, kruszyw, żuźle itp.) dzieli się na frakcje i podfrakcje analogicznie jak utwory naturalne.

TABELA 1.5. Podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne według wagowej procentowej zawartości frakcji piaskowej, pyłowej i ilowej w częściach ziemistych

Grupa granulometryczna	Podgrupa granulometryczna	Symbol	Procentowa zawartość (c) frakcji			
			piasku 2,0–0,05 mm	pyłu 0,05–0,002 mm	ilu <0,002 mm	
Piaski	piasek luźny	pl	$c \geq 90$	$(\%pt + 2 \times \%i) \leq 10$		
	piasek słabogliniasty*	ps	$85 \leq c < 95$	$(\%pt + 2 \times \%i) > 10$ i $(\%pt + 1,5 \times \%i) \leq 15$		
	piasek gliniasty	pg	$70 \leq c < 90$	$(\%pt + 1,5 \times \%i) > 15$ i $(\%pt + 2 \times \%i) \leq 30$		
Gliny	glina piaszczysta	gp	$65 \leq c < 85$	$(\%pt + 2 \times \%i) > 30$		
				$c \leq 35$	$c \leq 20$	
			----- lub -----			$43 \leq c < 65$
	glina lekka	gl	$52 \leq c < 65$	$15 < c \leq 41$	$7 < c \leq 20$	
	glina piaszczysto-ilasta	gpi	$45 \leq c < 80$	$c \leq 28$	$20 < c \leq 35$	
	glina zwykła	gz	$23 \leq c < 52$	$28 < c \leq 50$	$7 < c \leq 27$	
	glina ilasta	gi	$20 \leq c < 45$	$15 < c < 53$	$27 < c \leq 40$	
glina pylasto-ilasta	gpyi	$c < 20$	$40 < c \leq 73$	$27 < c \leq 40$		
Pyły	pył gliniasty	pyg	$8 \leq c < 50$	$50 < c \leq 80$	$c \leq 12$	
	pył zwykły	pyz	$c < 20$	$c > 80$	$c \leq 12$	
	pył ilasty	pyi	$c < 38$	$50 < c < 88$	$12 < c \leq 27$	

Grupa granulometryczna	Podgrupa granulometryczna	Symbol	Procentowa zawartość (c) frakcji		
			piasku 2,0–0,05 mm	pyłu 0,05–0,002 mm	iłu <0,002 mm
Iły	ił piaszczysty	ip	$45 \leq c < 65$	$c \leq 20$	$35 < c \leq 55$
	ił pylasty	ipy	$c < 20$	$40 < c < 60$	$40 < c < 60$
	ił zwykły	iz	$c < 45$	$c \leq 40$	$40 < c \leq 60$
	ił ciężki	ic	$c < 40$	$c < 40$	$c > 60$

* W poprzedniej klasyfikacji stosowano zapis „słabogliniasty”.

ŹRÓDŁO: *Klasyfikacja*, 2009.

Kategorie ciężkości agrotechnicznej gleb (obowiązujące od 2008 roku)

Wyróżnia się pięć podstawowych kategorii ciężkości agrotechnicznej gleb:

- gleby bardzo lekkie – piaski luźne i słabogliniaste,
- gleby lekkie – piaski gliniaste,
- gleby średnie – gliny piaszczyste, gliny lekkie, gliny pylaste i pyły zwykłe,
- gleby ciężkie – gliny piaszczysto-ilaste, gliny zwykłe, gliny ilaste, gliny pylasto-ilaste i pyły,
- gleby bardzo ciężkie – ily piaszczyste, ily pylaste, ily zwykłe i ily ciężkie.

Gleby bardzo lekkie i lekkie mogą być ogólnie traktowane jako kategoria gleb lekkich, natomiast gleby ciężkie i bardzo ciężkie – jako kategoria gleb ciężkich.

1.1.2. Metodyka

Metody oznaczania składu granulometrycznego gleb

Analiza składu granulometrycznego gleb polega na rozdzieleniu materiału mineralnego na poszczególne frakcje granulometryczne. Podstawową czynnością jest oddzielenie części ziemistych gleby (tj. frakcji piasku, pyłu i iłu) od części szkieletowych (tj. kamieni i żwiru). W tym celu powierzchnię suchą glebę należy rozetrzeć w porcelanowym moździerzu drewnianym lub porcelanowym tłuczkiem. Trzeba uważać, by nie rozetrzeć poszczególnych frakcji gleby, bo wówczas w sztuczny sposób zwiększy się procentową zawartość frakcji drobnych. Następnie roztartą glebę przesiewa się przez sito o średnicy oczek 1 mm (2 mm w klasyfikacji z 2008 r.). Przechodzą przez nie części ziemiste gleby, które dalej poddaje się analizie mechanicznej. Na sicie pozostają części szkieletowe, które po przemyciu i wysuszeniu można rozdzielić na kamienie i żwir.

Pełna analiza składu granulometrycznego gleby obejmuje oznaczenie zawartości części pyłowych oraz spławialnych, wykonywane najczęściej metodami sedymentacyjnymi, a także oznaczenie zawartości piasku, wykonywane zwykle na sitach (analiza sitowa).

Cząstki mineralne gleby występują przeważnie pod postacią skupień (agregatów). Dlatego próbki gleby do analizy składu mechanicznego należy zdyspergować, czyli doprowadzić do rozpadu agregatów na elementarne ziarna glebowe (frakcje granulometryczne). W tym celu próby glebowe poddaje się gotowaniu z dodatkiem środka peptyzującego (najczęściej stosuje się: NaOH, Na₂CO₃, Na₄P₂O₇ oraz calgon, czyli mieszaninę stopionego metafosforanu sodu z węglanem sodu). Jeśli próba glebowa preparowana byłaby jedynie w wodzie destylowanej, to nastąpiłby częściowy rozpad agregatów glebowych na frakcje granulometryczne. Przy dokładnych i szczegółowych badaniach próbkę glebową należy dodatkowo preparować chemicznie, spalając próchnicę za pomocą wody utlenionej oraz usuwając węglan wapnia za pomocą kwasu solnego.

Wśród metod analizy składu granulometrycznego gleb można wyróżnić metody sitowe, sedymentacyjne, przepływowe i odwirowania. W praktyce gleboznawczej stosuje się przede wszystkim dwie pierwsze.

Metody sitowe służą głównie do oddzielenia części szkieletowych gleby od części ziemistych, co pozwala na określenie ich procentowej zawartości w glebie. Służą również do oznaczenia zawartości poszczególnych frakcji piasku występujących w częściach ziemistych gleby. W tym drugim przypadku analiza sitowa jest uzupełnieniem przede wszystkim metod sedymentacyjnych, którymi oznacza się zawartość frakcji pyłowych i części spławialnych.

Metody sedymentacyjne opierają się na pomiarze prędkości opadania cząstek glebowych różnej wielkości w wodzie stojącej. Prędkość ta zależy od wielkości i ciężaru cząstek, jak też od temperatury i gęstości ośrodka płynnego, w którym cząstki te sedymentują.

Zgodnie z prawem Stokesa, na którym opierają się metody sedymentacyjne, zakłada się, że cząstka opada w cieczy swobodnie, tzn. że poszczególne cząstki nie zderzają się, ani ze sobą, ani ze ściankami naczynia. W praktyce do spełnienia tego warunku dąży się przez zmniejszenie do minimum koncentracji zawiesiny i stosowanie środków zabezpieczających przed koagulacją. Stąd też koncentracja fazy stałej gleby w wodzie powinna wynosić około 1%, gdyż w ten sposób ogranicza się możliwość koagulacji cząstek glebowych. Ponadto średnica cylindra winna być możliwie duża (6 cm), aby wyeliminować zakłócenia w ruchu cząstek spowodowane ich zderzeniami ze ściankami cylindra. Wymagania też są stawiane temperaturze zawiesiny, która powinna być jednakowa w czasie prowadzenia badań. Każda bowiem zmiana temperatury zawiesiny powoduje zmiany jej gęstości i lepkości. Może to doprowadzić do zmiany warunków ruchu cząstek glebowych w zawieszynie i zakłócić prostolinią drogę ich opadania.

Klasyczna formuła Stokesa obejmująca te zależności to:

$$V = \frac{2}{9} \cdot g \cdot r^2 \cdot \frac{d_1 - d_2}{n} \quad (1.1)$$

gdzie:

- V – szybkość opadania cząsteczek (cm/s^2),
- g – stała przyspieszenia ziemskiego (981 cm/s^2),
- r – promień cząsteczki (cm),
- d_1 – ciężar właściwy gleby (g/cm^3),
- d_2 – ciężar właściwy ośrodka płynnego (g/cm^3),
- n – lepkość.

Powszechnie stosowaną w praktyce laboratoryjnej metodą sedymentacyjną jest **metoda areometryczna Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego**. Oznaczanie składu granulometrycznego tą metodą polega na pomiarach gęstości zawiesiny glebowej podczas postępującej sedymentacji cząstek glebowych w stałej temperaturze. Pomiarów gęstości dokonuje się areometrem Prószyńskiego. Jest on tak wyskalowany, że różnica dwóch kolejnych odczytów daje procentową zawartość frakcji, która osiadła w czasie dzielącym te odczyty. Gęstość zawiesiny glebowej odczytuje się w terminach podanych w tabelach opracowanych przez Prószyńskiego. Zależą one nie tylko od średnicy opadających cząsteczek i temperatury zawiesiny, lecz także od składu granulometrycznego badanej gleby. Wpływ średnicy cząstek oraz temperatury na terminy odczytów pokazuje wzór Stokesa (wzór 1.1). Natomiast wpływ składu granulometrycznego na terminy odczytów związany jest z różną głębokością zanurzenia areometru w zawieszynie glebowej. Wynika to ze zmieniającej się różnie w różnych glebach gęstości zawiesiny w czasie pomiaru, a więc ze zróżnicowanej drogi, jaką odbywają sedymentujące cząstki glebowe do głębokości wyznaczonej przez środek bańki areometru. Wskutek tego w odniesieniu do każdej grupy granulometrycznej gleby trzeba korzystać z oddzielnych tabel. Aby prawidłowo określić terminy odczytów, wykonujący analizę musi oznaczyć przynajmniej w przybliżeniu grupę granulometryczną badanej gleby.

Należy pamiętać, że w wyniku analizy areometrycznej nie otrzymuje się rzeczywistych wymiarów cząstek, ale wielkości tzw. średnicy zastępczej. Oznacza ona średnicę cząstki kulistej, która opada z taką samą prędkością co badana cząstka kształtu niekulistego o tym samym ciężarze właściwym. Pojęcie to zostało wprowadzone dlatego, że cząstki glebowe, a szczególnie mniejsze, od $0,005 \text{ mm}$, nie mają kształtu kul, lecz płytek. Prędkość zaś opadania cząstek niekulistych różni się od prędkości opadania cząstek w kształcie kuli.

Metoda areometryczna w modyfikacji Prószyńskiego jest bardzo przydatna do masowych analiz, łatwa w wykonaniu i wystarczająco dokładna do celów praktycznych. Najbardziej nadaje się do oznaczania składu granulometrycznego piasków gliniastych, glin i ilów. Przy analizie utworów pyłowych wskazane jest oddzielenie

frakcji piaszczystych na sitach, ponieważ metoda ta powoduje zwiększenie ilości frakcji piasku na niekorzyść frakcji pyłu grubego. W tym miejscu należy podkreślić, że aktualnie stosowane areometry Prószyńskiego pozwalają na określenie procentowej zawartości frakcji według klasyfikacji PTG obowiązującej do 2008 roku.

1.1.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Wykonanie analizy granulometrycznej gleby metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego

Przygotowanie próbek glebowych do pomiaru

- Odważyć 40 g suchej gleby przesianej przez sito o średnicy 1 mm i umieścić ją w zlewce o pojemności 1000 cm³.
- Dodać 1,5–2 g bezwodnego węgla sodu oraz 700 cm³ wody destylowanej.
- Gotować przez 30 min – licząc od chwili zawrzenia. Podczas gotowania mieszać cały czas szklaną pałeczką, uważając, aby gleba nie wykypiała.
- Odstawić naczynie, aby zawiesina ostygła do temperatury pokojowej.
- Przenieść zawiesinę do cylindra o pojemności 1 l i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.
- Do drugiego takiego samego cylindra dodać 1,5–2 g bezwodnego węgla sodu i uzupełnić do kreski wodą destylowaną (jest to roztwór porównawczy).
- Wyrównać temperaturę w obu cylindrach (dopuszczalna różnica wynosi 0,5°C).

Wykonanie wstępnego pomiaru

Pomiar wstępny pozwala określić przybliżoną zawartość cząstek mniejszych od 0,02 mm, a tym samym wybrać odpowiednią tabelę do zasadniczych odczytów.

- Wprowadzić areometr do cylindra z roztworem porównawczym i oznaczyć gęstość tego roztworu (odczyt 0).
- Zawiesinę glebową dokładnie wymieszać przez około 30 s i postawić na blacie laboratoryjnym.
- Po upływie 10–12 min od chwili postawienia cylindra wykonać pomiar gęstości areometrem Prószyńskiego.
- Różnica odczytów gęstości w zawieszynie glebowej i roztworze porównawczym wskaże przybliżoną zawartość cząstek mniejszych od 0,02 mm w badanej glebie. Liczba ta pozwoli wyszukać właściwą tabelę do określania czasów odczytów. Należy znaleźć taką tabelę, w której podana zawartość cząstek spławialnych jest najbardziej zbliżona do otrzymanej różnicy pomiarów gęstości zawiesziny i roztworu porównawczego.

- Dokonać pomiaru temperatury zawiesiny glebowej i roztworu porównawczego. Na tej podstawie w tabeli odszukać odpowiedni wiersz, w którym podane są czasy odczytów. Należy je wpisać do uprzednio przygotowanej przez siebie tabeli.

Wykonanie właściwego pomiaru

- Mieszać zawiesinę gleby przez około 30 s. Bezpośrednio po zakończeniu mieszania cylinder postawić na stabilnej konsoli i włączyć stoper. Jeśli w zawieszynie pojawi się piana, to ją usunąć, dodając kilka kropel alkoholu amyłowego.
- Wprowadzić ostrożnie areometr do zawiesiny, tak aby jego balansowanie było słabe i krótkotrwałe.
- W terminach podanych w tabelach Prószyńskiego dokonać pomiarów gęstości zawiesiny.

Uwaga!

1. Jeśli celem analizy jest określenie grupy granulometrycznej, to wystarczy wykonać tylko trzy pomiary (I, II, III). Natomiast jeśli celem jest określenie także poszczególnych frakcji w częściach spławialnych, należy wykonać jeszcze dwa dalsze pomiary (IV i V), czyli pełną analizę z pięcioma pomiarami areometrem.
2. Areometr raz umieszczony w zawieszynie powinien pozostać w niej tak długo, aż zostaną wykonane wszystkie przewidziane pomiary.

Obliczenia

Zawartość poszczególnych frakcji w % liczy się następująco:

$$\begin{aligned}
 \text{odczyt I} - \text{odczyt II} &= \text{pył gruby}, & (1.2) \\
 \text{odczyt II} - \text{odczyt III} &= \text{pył drobny}, \\
 \text{odczyt III} - \text{odczyt IV} &= \text{ił pyłowy gruby}, \\
 \text{odczyt IV} - \text{odczyt V} &= \text{ił pyłowy drobny}, \\
 \text{odczyt V} - \text{odczyt 0} &= \text{ił koloidalny}, \\
 100 - \Sigma &= \text{piasek}.
 \end{aligned}$$

W przypadku wykonania tylko trzech odczytów zawartość frakcji oblicza się następująco:

$$\begin{aligned}
 \text{odczyt I} - \text{odczyt II} &= \text{pył gruby}, & (1.3) \\
 \text{odczyt II} - \text{odczyt III} &= \text{pył drobny}, \\
 \text{odczyt III} - \text{odczyt 0} &= \text{ił}, \\
 100 - \Sigma &= \text{piasek}.
 \end{aligned}$$

gdzie Σ oznacza sumę frakcji o średnicy mniejszej od 0,1 mm.

Prezentacja i analiza wyników

Wyniki należy przedstawić w tabeli.

Numer próbki	Średnica frakcji granulometrycznych gleby [mm]											
	-	<0,1	<0,05	<0,02	<0,005	<0,002	<0,002	0,005–0,002	0,02–0,005	0,05–0,02	0,1–0,05	1,0–0,1
	pomiary areometrem						różnica pomiarów [% frakcji]					
	„0”	I	II	III	IV	V	V-„0”	IV-V	III-IV	II-III	I-II	100-Σ

Na podstawie otrzymanych wyników należy określić, jaki utwór glebowy poddawany był analizie, a także opisać jego właściwości fizyczno-chemiczne oraz wyciągając wnioski na temat jego przydatności rolniczej.

1.2. Gęstość i porowatość gleby. Oznaczanie gęstości fazy stałej gleby metodami piknometryczną i biuretową

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie kolejnych podstawowych właściwości fizycznych gleby, jakimi są gęstość i porowatość, zdobycie umiejętności ich określania w różnych utworach glebowych w zależności od procentowej zawartości w nich frakcji granulometrycznych oraz poznanie metod oznaczania gęstości fazy stałej gleby.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczanie gęstości fazy stałej utworów glebowych za pomocą metod piknometrycznej i biuretovej, a także wnioskowanie na temat właściwości badanej próbki glebowej na podstawie uzyskanych wartości gęstości fazy stałej.

1.2.1. Podstawy teoretyczne

Gęstość gleby

Każdy utwór glebowy, w zależności od składu granulometrycznego, struktury i działania czynników zewnętrznych, tworzy układ o różnym stopniu zagęszczenia. Miarą tego zagęszczenia jest **gęstość** gleby, której wielkość jest bezpośrednio związana z gęstością fazy stałej oraz objętością wolnych przestworów glebowych.

Ze względu na to, że gleba jest układem trójfazowym, wyróżnia się gęstość fazy stałej i gęstość objętościową.

Gęstość fazy stałej (wcześniej zwana gęstością właściwą) określa stosunek masy stałej fazy gleby do objętości zajmowanej przez tę fazę. Innymi słowy – jest to ciężar 1 cm³ tworzywa mineralnego i organicznego.

Gęstość fazy stałej gleby obliczamy ze wzoru:

$$\rho = \frac{M}{V_s} \quad (1.4)$$

gdzie:

ρ – gęstość fazy stałej gleby (g · cm⁻¹ lub Mg · m⁻³),

M – masa gleby wysuszonej w 105°C (g),

V_s – objętość fazy stałej gleby (cm³).

Gęstość fazy stałej charakteryzuje tylko jedną – stałą fazę gleby, dlatego też jest dla danej gleby wartością niezmienną (stałą). Zależy od jej **składu mineralogicznego** oraz od **zawartości substancji organicznej**.

Większość gleb mineralnych charakteryzuje się gęstością fazy stałej od 2,50 do 2,80 g · cm⁻³. Wynika to stąd, że część mineralna stałej fazy gleby zbudowana jest głównie z takich minerałów, jak: kwarc, ortoklaz, plagioklaz, których gęstość zawiera się w wyżej przedstawionym przedziale wartości (tabela 1.6). Niewielkie wahania gęstości są spowodowane tym, że gleby mogą zawierać również pewne ilości minerałów ciężkich, takich jak magnetyt, epidot czy hornblenda, obserwuje się wówczas wzrost gęstości fazy stałej nawet powyżej 2,90 g · cm⁻³.

TABELA 1.6. Gęstość fazy stałej niektórych minerałów

Nazwa minerału	Gęstość [g·cm ⁻³]	Nazwa minerału	Gęstość [g·cm ⁻³]
Kwarc	2,65	Biotyt	2,70–3,10
Ortoklaz	2,54–2,57	Limonit	3,50–3,95
Plagioklaz	2,65–2,75	Granat	3,15–4,30
Kaolinit	2,60–2,63		

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

Należy podkreślić, że stopień rozdrobnienia mineralnej części gleby nie ma żadnego wpływu na gęstość fazy stałej. Wpływ taki wywiera substancja organiczna, która jest lżejsza od mineralnych części gleby. Dlatego też im więcej substancji organicznej, tym mniejsza wartość gęstości fazy stałej. Wierzchnie poziomy gleb mineralnych, zasobnych w substancję organiczną, mogą wykazywać gęstość fazy stałej na poziomie około 2,40 g · cm⁻³ lub nawet mniejszą (tabela 1.7). Gęstość fazy stałej gleb torfowych, zbudowanych w przeważającej części z masy organicznej, jest uzależniona od stopnia zamulenia i najczęściej wynosi 1,5–1,8 g · cm⁻³.

Gęstość objętościowa jest to stosunek masy próbki gleby pobranej z zachowaniem struktury do całkowitej jej objętości.

Gęstość objętościową można oznaczać w glebie zaraz po jej pobraniu, czyli ze znajdującą się w niej wodą. Nosi ona wtedy nazwę **gęstości objętościowej chwilowej**. Można ją też oznaczać w glebie wysuszonej w temperaturze 105°C, a więc pozbawioną wody. Jest to gęstość objętościowa rzeczywista.

Gęstość objętościową gleby obliczamy ze wzoru:

$$\rho_o = \frac{M}{V} \quad (1.5)$$

gdzie:

ρ – gęstość fazy stałej gleby ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ lub $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$),

M – masa próby glebowej wilgotnej lub suchej (g),

V – całkowita objętość próbki glebowej w stanie naturalnym (cm^3).

TABELA 1.7. Gęstość fazy stałej, gęstość objętościowa i porowatość gleby w zależności od zawartości substancji organicznej

Zawartość substancji organicznej [%]	Gęstość fazy stałej [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Gęstość objętościowa [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Porowatość [%]
<5	2,50–2,80	0,90–1,90	28–60
5–10	2,40–2,70	0,75–1,30	50–75
10–20	2,25–2,60	0,55–0,95	55–80
20–50	1,92–2,42	0,25–0,75	70–90
50–80	1,55–2,12	0,12–0,48	75–92
>80	1,55–1,75	0,08–0,35	78–94

ŹRÓDŁO: Zawadzki, 1999.

Ponieważ gęstość objętościowa charakteryzuje glebę jako układ trójfazowy (fazy stała, ciekła i gazowa), ewentualnie dwufazowy (fazy stała i gazowa), jest dla danej gleby wartością zmienną. Jej wahania są znaczne nawet sezonowo. Gęstość objętościowa chwilowa jest jeszcze bardziej zmienna w porównaniu z gęstością objętościową rzeczywistą. Wynika to stąd, że istotny wpływ na wartość gęstości objętościowej wywiera stopień uwilgotnienia gleby.

Gęstość objętościowa zwiększa się w miarę zagęszczania fazy stałej i jednoczesnego zmniejszania objętości porów oraz w miarę wypełnienia ich wodą. W związku z tym luźne i porowate gleby wykazują małą gęstość objętościową, a gleby bardziej zbite i zwarte – większą.

Gęstość objętościowa określa stosunki powietrzne gleby. Im jest ona niższa, tym gleba jest bardziej przewiewna, co jest uzależnione od ilości przestworów wypełnionych powietrzem. Na ich ilość i wielkość wpływają głównie budowa agregatowa i układ gleby, a także zawartość w glebie części organicznych, korzeni, kanałów pokorzeniowych wypełnionych luźną masą glebową, stopień spulchnienia gleby przez organizmy żywe czy też zabiegi agrotechniczne.

Gęstość objętościowa wyraża stopień spulchnienia gleby. Dlatego najczęściej wzrasta wraz z głębokością, osiągając najwyższe wartości w skale macierzystej, a także w poziomach glejowych. Zjawisko to jest wynikiem mniejszej zawartości substancji organicznej, mniejszego zgrużlenia, słabszej penetracji korzeni, większej zwięzłości wywołanej uciskiem warstw wyżej leżących oraz ograniczeniem wpływu czynników atmosferycznych na niżej położone poziomy i warstwy gleby. Zazwyczaj pulchne i strukturalne poziomy próchniczne wykazują znacznie niższą gęstość objętościową niż zbite i pozbawione próchnicy poziomy niżej leżące. Duże zagęszczenie może wykazywać poziom iluwalny gleb bielcowych lub „podeszwa płużna” w glebach uprawnych.

Podsumowując, można stwierdzić, że gęstość objętościowa zależy od porowatości utworu glebowego i od zawartości substancji organicznej. Im większa porowatość i im więcej substancji organicznej, tym gęstość objętościowa niższa.

Gęstość objętościowa wierzchnich poziomów gleb gliniastych, ilastych i pyłowych, w zależności od struktury, może się wahać od $0,90$ do $1,60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. W glebach piaszczystych wahania wynoszą od $1,20$ do $1,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Bardzo zbite gleby, bez względu na skład granulometryczny, mogą mieć gęstość objętościową około $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, a nawet większą.

Ogólnie rzecz biorąc, gęstość objętościowa gleb mineralnych wynosi $1,1$ – $1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, a gęstość objętościowa torfu nasyczonego wodą wynosi $0,5$ – $1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. W glebach bagiennych gęstość objętościowa jest niska ze względu na dużą zawartość części organicznych. Może ona jednak wykazywać znaczne wahania w zależności od stopnia zamulenia masy torfowej.

Porowatość gleby

Porowatość ogólna gleby jest sumą wszystkich wolnych przestworów wypełnionych wodą lub powietrzem w jednostce objętości gleby. Miarą porowatości jest stosunek objętości przestworów do całkowitej objętości gleby i jest on wyrażany w procentach.

Wzór na porowatość ogólną gleby:

$$n = \frac{V_p}{V} \cdot 100 \quad (1.6)$$

gdzie:

n – porowatość (%),

V_p – objętość przestworów (cm^3),

V – objętość gleby (cm^3),
100 – przeliczenie na procenty.

Porowatość ogólną gleby można także obliczyć na podstawie gęstości fazy stałej oraz gęstości objętościowej rzeczywistej według wzoru:

$$n = \frac{\rho - \rho_o}{\rho} \cdot 100 \quad (1.7)$$

gdzie:

n – porowatość ogólna gleby (%),
 ρ – gęstość fazy stałej gleby ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
 ρ_o – gęstość objętościowa ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
100 – przeliczenie na procenty.

Porowatość warunkuje stosunki wodno-powietrzne gleb. Charakteryzuje się ją zazwyczaj nie tylko ilością, lecz także jakością porów. W glebie wyróżnia się następujące rodzaje porów: mikropory, mezopory i makropory.

Mikropory to przestwory glebowe o średnicy mniejszej od 0,5 mikrometra. Są one wypełnione wodą, która nie może być z nich usunięta ani na skutek działania siły ciężkości, ani siły ssącej korzeni, czyli zawierają wodę niedostępną dla roślin. **Mezopory**, zwane też porami kapilarnymi, cechuje średnica mieszcząca się w przedziale od 0,5 do 10 mikrometrów. W zależności od wilgotności gleby są wypełnione głównie wodą dostępną dla roślin lub powietrzem. Natomiast **makropory** mają średnicę większą od 10 mikrometrów. Zasadniczo są wypełnione powietrzem, wyjątkowo, np. po obfitych deszczach, przez krótki okres zawierają wodę. Z powyższego wynika, że makropory są odpowiedzialne za natlenienie gleby, a mezopory za obecność wody dostępnej dla roślin.

Należy zaznaczyć, że ustalenie wyraźnych granic między powyższymi porami jest trudne. Niektórzy autorzy za dolną granicę makroporów przyjmują ponad 30 mikrometrów, ustalając jednocześnie średnicę mezoporów na 0,2–30 mikrometrów.

W makroporach powietrze i woda poruszają się swobodnie, w przeciwieństwie do mezo- i mikroporów, w których ruch powietrza jest utrudniony, a ruch wody polega na jej powolnym przemieszczaniu się pod wpływem sił kapilarnych. Właściwości wodno-powietrzne gleby zależą więc w dużym stopniu od udziału poszczególnych rodzajów porów w glebie. Gleby gruboziarniste (np. piaszczyste), o przewadze makroporów, charakteryzują się wprawdzie dużą przewodnością i przepuszczalnością, lecz są suche, ponieważ nie mogą utrzymać dostatecznych ilości wody (niewielka ilość lub brak mezoporów i brak mikroporów). Natomiast gleby drobnoziarniste (np. ilaste), o przewadze mikroporów, zatrzymują stosunkowo dużą ilość wody, ale charakteryzują się małą przepuszczalnością i przewodnością (brak makroporów). Dodatkowo woda nie jest dla roślin przyswajalna, ponieważ mikropory wiążą ją zbyt dużymi

siłami. Najkorzystniejsze warunki wodno-powietrzne panują w glebach o przewadze mezoporów i umiarkowanym udziale mikro- i makroporów (głina piaszczysto-ilasta, glina zwykła).

Porowatość gleby zależy od wielu czynników: składu granulometrycznego, stopnia obtoczenia ziaren, rodzaju minerałów ilastych, ilości i rodzaju próchnicy, stopnia wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami, składu kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym, rodzaju i trwałości struktury, a także innych właściwości, od których zależy podatność gleby na zmiany objętości. Kolejna grupa czynników wpływająca na wielkość porowatości ogólnej związana jest z warunkami meteorologicznymi (zmianą wilgotności i temperatury), szatą roślinną, zabiegami agrotechnicznymi i nawożeniem. Zmiany porowatości, nawet sezonowe, są przede wszystkim widoczne w warstwie ornej gleby. Zachodzą one pod wpływem zabiegów uprawowych, zmian wilgotności i temperatury oraz innych czynników zewnętrznych oddziałujących korzystnie lub niszcząco na strukturę gleby.

Porowatość ogólna gleb waha się od 28% do 94% (tabela 1.8). W mineralnych glebach uprawnych porowatość mieści się w granicach 28–75%, przy czym za optymalny uznaje się zazwyczaj układ, w którym wynosi ona około 50%. W organicznych i mineralno-organicznych glebach łąkowych porowatość jest znacznie większa i wynosi od 55% do 99%.

TABELA 1.8. Charakterystyka porowatości wybranych mineralnych utworów glebowych

Utwór glebowy	Zawartość substancji organicznej	Gęstość objętościowa	Porowatość ogólna	Mikropory	Mezopory	Makropory
	[%]	[g/cm ³]	[%]			
Piasek luźny	0,1	1,64	37,7	1,4	5,8	30,5
Piasek słabo gliniasty	0,1	1,75	33,7	3,4	14,7	15,3
Piasek gliniasty lekki	0,6	1,67	36,9	7,3	19,1	11,6
Piasek gliniasty mocny	0,4	1,67	36,8	6,9	17,9	12,1
Głina lekka	0,9	1,56	40,7	11,5	17,4	12,5
Głina średnia	0,5	1,53	41,7	13,2	17,2	11,2
Pył zwykły	0,5	1,42	46,6	8,0	28,8	9,7
Pył ilasty	0,8	1,30	47,9	11,9	24,8	11,2
Głina ciężka	2,2	1,32	50,1	26,2	18,2	5,7
łł	1,5	1,30	50,6	30,8	16,2	3,6

ŹRÓDŁO: Zawadzki, 1999.

Zawartość porów glebowych można oznaczyć przyrządem Richardsa (komory niskociśnieniowe i wysokociśnieniowe stosowane do wyznaczania krzywej pF, których działanie opisano w podrozdziale 1.3.2), określając tzw. **porowatość dyferencjalną** (różnicową), która wskazuje na objętość poszczególnych grup porów glebowych (makro-, mezo- i mikroporów). Wyraża się ją w procentach w stosunku do całkowitej objętości gleby. Z tego wynika, że dzięki porowatości dyferencjalnej, a nie porowatości ogólnej można dość precyzyjnie wnioskować na temat warunków powietrzno-wodnych gleby. To porowatość dyferencjalna wskazuje na ilość makroporów (dostarczających powietrze), mezoporów (zabezpieczających wodę dla roślin) i mikroporów (wiążących wodę znacznymi siłami). Utwory glebowe o optymalnej porowatości ogólnej często nie zabezpieczają roślinom optymalnych ilości wody lub powietrza.

1.2.2. Metodyka

Do oznaczania gęstości fazy stałej gleby najczęściej stosuje się metody piknometryczną i biuretową. W **metodzie piknometrycznej** wykorzystuje się piknometr, czyli szklane naczynie o ściśle określonej objętości, pozwalające na precyzyjny pomiar masy cieczy. Za piknometr może służyć kolba miarowa, do której wsypuje się określoną masę gleby, uzupełnia się ją wodą destylowaną i waży. Następnie wykonuje się pomiar masy samego piknometru oraz piknometru wypełnionego tylko wodą. W metodzie tej woda wypiera powietrze z gleby. Fazę gazową z próbki glebowej można również wypierać alkoholem, co zostało wykorzystane w **metodzie biuretowej**. Polega ona na wysypaniu do kolby miarowej określonej naważki gleby i uzupełnieniu alkoholem kolby do kreski miarowej (wyznacza określoną pojemność) przy wykorzystaniu biurety. Gęstość fazy stałej gleby oblicza się, znając masę i objętość kolby, masę kolby z glebą oraz objętość zużytego alkoholu z biurety.

1.2.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczenie gęstości fazy stałej gleby metodą piknometryczną

Wykonanie oznaczenia

- Zważyć kolbę miarową wraz z korkiem na wadze technicznej (a).
- Wsypać do kolby miarowej około 10 g suchej gleby i zważyć wraz z korkiem (b).
- Do połowy objętości kolby miarowej dodać wodę destylowaną i gotować tak długo, aż z gleby przestaną uchodzić pęcherzyki powietrza.
- Ostudzić zawartość kolby miarowej do temperatury pokojowej.
- Dopełnić kolbę miarową wodą destylowaną w ten sposób, aby kapilara wewnątrz korka była wypełniona wodą, a pod korkiem nie było powietrza.

- Zważyć kolbę miarową wraz z korkiem oraz z wodą i glebą (c).
- Opróżnić kolbę miarową i napełnić ją wodą destylowaną w ten sposób, aby kapilara wewnątrz korka była wypełniona wodą, a pod korkiem nie było powietrza.
- Zważyć kolbę miarową wraz z korkiem i wodą (d).

Obliczenia

Gęstość fazy stałej gleby oblicza się według następującego wzoru:

$$\rho = \frac{b-a}{(d-a)-(c-b)} \quad (1.8)$$

gdzie:

- ρ – gęstość fazy stałej gleby (g/cm^3),
- a – masa kolby miarowej z korkiem (g),
- b – masa kolby miarowej z korkiem i glebą (g),
- c – masa kolby miarowej z korkiem, glebą i wodą (g),
- d – masa kolby miarowej z korkiem i wodą (g).

Oznaczenie gęstości fazy stałej gleby metodą biuretową

Wykonanie oznaczenia

- Zważyć kolbę miarową o pojemności 25 cm^3 na wadze technicznej (a).
- Wsypać do kolby około 10 g suchej gleby.
- Zważyć kolbę razem z glebą (b).
- Do kolby zawierającej glebę dodać z biurety alkohol (np. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ o stężeniu 96%) aż do kreski wyznaczającej pojemność kolby. W tym czasie mieszać kilkakrotnie jej zawartość.
- Odczytać z biurety ilość alkoholu dodanego do kolby (V).

Obliczenia

Gęstość fazy stałej gleby oblicza się według następującego wzoru:

$$\rho = \frac{b-a}{25-V} \quad (1.9)$$

gdzie:

- ρ – gęstość fazy stałej gleby (g/cm^3),
- V – objętość alkoholu dodanego z biurety (cm^3),
- a – masa kolby (g),
- b – masa kolby z glebą (g).

Prezentacja i analiza wyników

Wyniki należy przedstawić w formie tabeli.

Numer próbki	Gęstość fazy stałej określona metodą [g/cm ³]	
	metoda piknometryczna	metoda biuretowa

Należy porównać otrzymane z oznaczeń dwie wartości gęstości fazy stałej badanej próbki gleby i wyjaśnić ewentualne różnice między nimi. Uzyskane wyniki należy zinterpretować, porównując do wartości typowych podanych w literaturze, i na tej podstawie ocenić podstawowe właściwości fizyczne badanej próbki glebowej.

1.3. Właściwości wodne gleb. Postacie wody w glebie. Krzywa pF

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie teoretycznych wiadomości na temat postaci wody w glebie i krzywej pF, a także poznanie metody wyznaczania krzywej pF.

Zakres ćwiczenia obejmuje wykreślenie krzywych pF dla wybranych gleb, wskazanie wilgotności trwałego więdnięcia oraz obliczenie: zawartości wody grawitacyjnej, maksymalnej pojemności wodnej, połowej pojemności wodnej, kapilarnej pojemności wodnej, maksymalnej pojemności higroskopowej, efektywnej retencji użytecznej i potencjalnej retencji użytecznej w badanej glebie.

1.3.1. Podstawy teoretyczne

Postacie wody w glebie

Woda w glebie (występująca pod postacią roztworu glebowego) oprócz fazy stałej i gazowej (powietrza glebowego) jest jednym ze składników tworzących trójfazowy układ gleby.

Woda może znajdować się w glebie pod różnymi postaciami, które wykazują różny stopień związania z koloidalnymi cząstkami glebowymi.

Główne postacie wody w glebie to:

- woda w postaci pary wodnej,
- woda molekularna:
 - woda higroskopowa,
 - woda błonkowata,
- woda kapilarna:
 - woda kapilarna właściwa,
 - woda kapilarna przywierająca (zawieszona),
- woda wolna (grawitacyjna):
 - woda infiltracyjna (prześlakająca),
 - woda gruntowo-glebową (gruntowa).

Istnieją też inne klasyfikacje, różniące się od zaprezentowanej kryteriami podziału lub szczegółowością. Często wyodrębnia się dodatkowo takie postacie wody, jak: woda chemiczna, krystaliczna czy też woda w stanie stałym. W przedstawionym podziale pominięto je, gdyż praktycznie nie mają wpływu na cechy agrotechniczne gleb.

Gleby mają zdolność retencyjną, co stwarza odmienne możliwości zaspokajania potrzeb wodnych roślin. Rośliny korzystają przede wszystkim z **wody infiltracyjnej** (występującej głównie w makroporach) – w ograniczonym zakresie – do trzech dni po obfitych opadach atmosferycznych, **wody kapilarnej przywierającej** – tej jej części, która jest zatrzymywana przez glebę z siłą mniejszą niż siła ssąca korzeni roślin – i **wody kapilarnej właściwej**. Woda kapilarna znajduje się w mezoporach.

Woda w postaci pary wodnej wchodzi w skład powietrza glebowego zajmującego duże przestrzenie glebowe (makropory) i pozostaje w równowadze z wodą znajdującą się w glebie w stanie ciekłym. Dlatego też w pewnych warunkach woda ze stanu ciekłego może zamieniać się w parę, w innych zaś para wodna może ulec kondensacji i przejść w stan ciekły. Charakterystyczną cechą wody w postaci pary wodnej jest jej ciągła wymiana pomiędzy powietrzem glebowym i atmosferycznym. Jeżeli prężność pary wodnej jest większa w powietrzu glebowym niż w warstwie powietrza nad glebą, to gleba traci wodę i wysycha. Natomiast jeżeli prężność pary wodnej jest wyższa w powietrzu atmosferycznym, to gleba pochłania parę wodną.

Para wodna może się przemieszczać w profilu glebowym. W glebie jednorodnej pod względem granulometrycznym ruch ten odbywa się z obszarów wilgotniejszych do suchszych. Przemieszczanie pary wodnej może się też odbywać pod wpływem różnic temperatury – w kierunku od temperatury wyższej do niższej. W glebach wilgotnych ruch pary wodnej ma niewielki zasięg. Natomiast podczas suszy jest on zdecydowanie większy i dochodzi do kilkudziesięciu centymetrów. Przemieszczaniu się w glebie wody pod postacią pary wodnej nie towarzyszy przemieszczanie substancji chemicznych, co ma miejsce w czasie ruchu wody pod postacią roztworu glebowego.

W warunkach klimatu Polski woda pochodząca z kondensacji pary wodnej nie wpływa w istotny sposób na kształtowanie się bilansu wodnego gleb użytkowanych rolniczo.

Woda, której cząsteczki są silnie związane przez siły molekularne występujące na powierzchni koloidalnych cząstek stałej fazy gleby oraz jonów, nazywa się **wodą molekularną**. Wyróżnia się dwie jej formy – **wodę higroskopową** i **wodę błonkową**. Ilość wody molekularnej zależy od składu granulometrycznego gleby oraz od zawartości próchnicy. Przede wszystkim uzależniona jest od ilości i jakości koloidów glebowych i składu jonowego kompleksu sorpcyjnego gleby. Woda molekularna wpływa na właściwości fizyczne i fizykochemiczne gleby, np. na spójność (kohezję) i tzw. kąt tarcia wewnętrznego. Wprowadzenie jonów jednowartościowych, zwłaszcza jonów Na^+ , zwiększa ilość wody molekularnej i obniża spójność gleby. Następstwem tego jest pogorszenie struktury oraz zmniejszenie przepuszczalności i natlenienia gleby, zwiększenia jej podatności na erozję itp. Z kolei wysycenie kompleksu sorpcyjnego jonami dwuwartościowymi (Ca^{2+} , Mg^{2+}) i trójwartościowymi zmniejsza ilość wody molekularnej, co wpływa korzystnie na właściwości fizyczne i agrotechniczne gleby.

Woda higroskopowa tworzy na powierzchni koloidalnych cząstek glebowych powłokę bezpośrednio do nich przylegającą. Powstaje ona przez pochłanianie przez glebę pary wodnej z powietrza w drodze tzw. kondensacji molekularnej. Zjawisko nosi nazwę higroskopowości. Proces sorbowania pary wodnej przez cząstki stałej fazy gleby jest możliwy dzięki dipolowemu charakterowi cząsteczek wody. Pochłanianie wody jest tym większe, im większa jest wilgotność powietrza. Woda higroskopowa jest tak silnie związana przez cząsteczki gleby, iż zupełnie nie może być wykorzystana przez włósniki korzeniowe. Jest niedostępna dla roślin. Nie porusza się w glebie, jak również nie rozpuszcza soli. Całkowitemu wyparowaniu ulega dopiero w temperaturze 105°C , a jej temperatura zamarzania jest niższa od zera.

Woda błonkowa to woda związana siłami molekularnymi przez zewnętrzne warstwy wody higroskopowej. Dipole wody tworzące wodę błonkową pochodzą przede wszystkim z wychwytywania cząstek pary wodnej znajdującej się w powietrzu glebowym lub z zasobów wody wolnej, jak również kapilarnej. Ilość wody błonkowej przekracza dwu-, czterokrotnie maksymalną higroskopowość. Jest ona **w niewielkim stopniu przyswajalna przez rośliny**. Wynika to stąd, że grubość warstewki wody błonkowej jest niejednakowa i w miejscach styku dwóch cząsteczek glebowych otoczonych powłokami wody molekularnej powstaje tzw. woda kątowna. Siły wiążące tę wodę z cząstką glebową pozwalają na odrywanie jej przez włósniki roślin.

Woda kapilarna wypełnia kapilary glebowe (mezopory), w których siły wiązania przewyższają siły grawitacyjne. Im średnica przestworów glebowych jest mniejsza, tym wiązanie wody jest silniejsze. Woda kapilarna może pochodzić z podsiąku wody gruntowej, z opadów po odcieknięciu wody grawitacyjnej i z kondensacji pary wodnej. Ta postać wody może się poruszać we wszystkich kierunkach. Przesuwa się z kapilar szerszych ku węższym, z miejsc wilgotniejszych gleby ku suchszym. Ma to oczywiste znaczenie w zaopatrywaniu roślin w wodę. Woda kapilarna jest dostępna dla roślin.

Występującą w glebie wodę kapilarną najogólniej można podzielić na kapilarną właściwą i kapilarną przywierającą, czyli zawieszoną. Jednym z efektów działania sił kapilarnych w glebie jest podsiąk kapilarny wody ponad zwierciadło wody gruntowej. Woda kapilarna występująca w strefie tego podsiąku i mająca łączność z zasięgiem

wody gruntowej nosi nazwę **wody kapilarnej właściwej**. Natomiast wodę kapilarną niemającą kontaktu z wodą gruntową nazywamy **wodą kapilarną przywierającą**. Źródłem jej jest woda przenikająca do gleby, pochodząca bezpośrednio z opadów atmosferycznych, ze spływu powierzchniowego lub nawadniania.

Woda wolna, zwana też **grawitacyjną**, to postać wody podlegająca siłom grawitacji i poruszająca się w glebie od góry ku dołowi. Wypełnia ona w glebie pory większe od kapilar, tj. makropory. Woda grawitacyjna tylko w niewielkiej części jest pobierana przez rośliny. Mogą one wykorzystywać tę część wody grawitacyjnej, która przesiąka wolno. Natomiast szybko poruszająca się woda grawitacyjna jest dla korzeni roślin niedostępna. Woda ta nie jest związana z cząstkami gleby ani siłami kapilarnymi, ani tym bardziej molekularnymi. Występuje w zasadzie w dwu postaciach, jako woda infiltracyjna (przesiākająca) i woda gruntowo-glebowa. **Woda infiltracyjna** pojawia się w glebie po obfitych opadach atmosferycznych. Jej ilość znacznie się zwiększa w miejscach powierzchniowego napływu wód, np. w obniżeniach terenowych, a także w miejscach spłaszczeń łagodnych stoków. Część wody przenikającej w głąb gleby może zostać zatrzymana przez warstwę nieprzepuszczalną, nad którą najczęściej tworzy się tzw. poziom wodonośny wody podziemnej, stały lub okresowy. Płytko zalegającą wodę podziemną nazywa się **wodą gruntową**. Jeśli jej zwierciadło występuje na tyle płytko, że podsiāk kapilarny wywiera istotny wpływ na procesy zachodzące w glebie, wówczas wodę taką nazywa się **gruntowo-glebową**.

Ocena wpływu wody gruntowo-glebowej na warunki wzrostu roślin powinna uwzględnić nie tylko głębokość jej zalegania, lecz także jej ruchliwość oraz skład chemiczny. Wodę stagnującą cechuje niedobór tlenu, a zawarte w niej składniki pokarmowe szybko się wyczerpują. Szkodliwy jest więc zarówno nadmiar wody, jak i jej stagnacja. Zjawiskom tym przeciwdziała melioracja wodna. Głównym jej celem powinno być nie pozbycie się z gleby wody gruntowo-glebowej, lecz zapewnienie właściwych warunków dla jej przepływu oraz dla infiltracji wody opadowej.

Krzywa pF

Woda w glebie jest utrzymywana różnymi siłami. Całkowita siła wiążąca wodę z glebą zwana jest **potencjałem glebowym** albo **siłą ssącą** i zależy m.in. od ilości wody w glebie. Można ją wyrażać w jednostkach ciśnienia. Dla wygody w operowaniu dużymi liczbami przyjęto jednostkę określoną symbolem pF (tabela 1.9). Oznacza on logarytm z wysokości słupa wody (h) mierzonego w centymetrach, którego ciśnienie odpowiada sile ssącej gleby.

Siła ssąca gleby:

$$pF = \log h \quad (1.10)$$

gdzie:

pF – siła ssąca gleby,

h – wysokość słupa wody (cm).

Dostępność wody dla roślin zależy od siły, z jaką jest ona związana w glebie. Przy pełnym wysyceniu gleby wodą siła ssąca $pF = 0$, natomiast w miarę wysychania gleby wzrasta aż do $pF = 7$, czyli $pF = 10^7$ cm H₂O (tabela 1.9).

TABELA 1.9. Potencjał wody glebowej wyrażony w różnych jednostkach

pF	Ciśnienie		
	cm H ₂ O	atm	MPa
7,0	10 000 000,0	10 000,000	1 000,0000
4,7	50 000,0	50,000	5,0000
4,5	31 623,0	31,000	3,1000
4,2	15 849,0	15,000	1,5000
3,7	5 000,0	5,000	0,5000
3,0	1 000,0	1,000	0,1000
2,5	345,0	0,300	0,0300
2,0	100,0	0,100	0,0100
1,5	31,6	0,030	0,0030
1,0	10,0	0,010	0,0010
0,0	1,0	0,001	0,0001

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

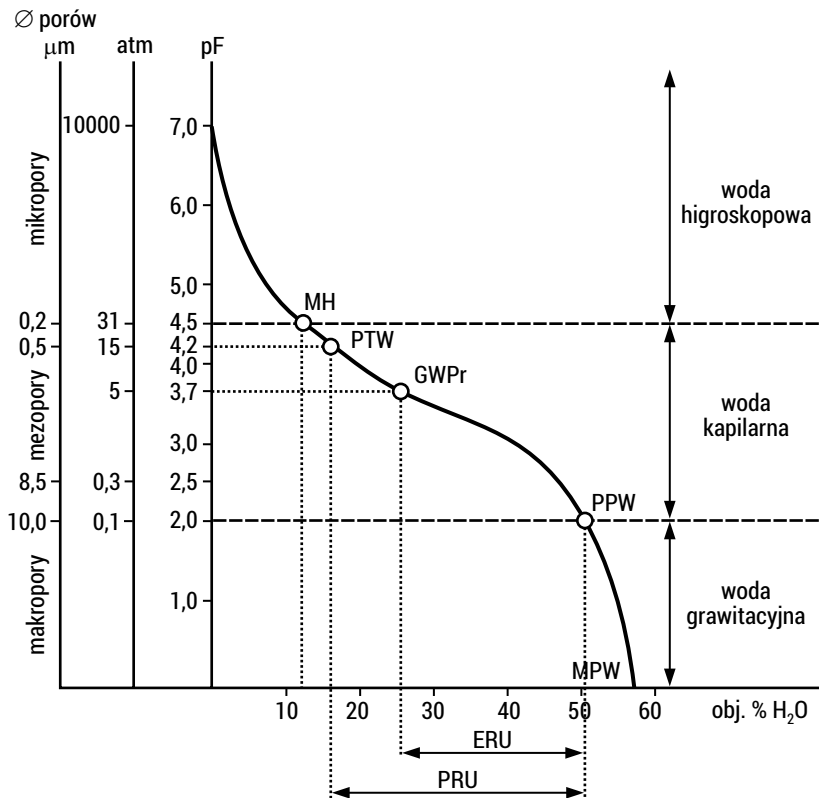
Związek pomiędzy potencjałem wody glebowej, wyrażonym w jednostkach pF, a jej zawartością określoną w procentach można przedstawić graficznie w postaci tzw. **krzywej sorpcji wody (krzywej pF)**.

Krzywa pF wskazuje, z jaką siłą związana jest woda w glebie, w przedziale od stanu pełnego nasycenia wodą do stanu suchego. Kształt krzywej zależy głównie od składu granulometrycznego gleby. Na jej podstawie można obliczyć porowatość dyferencjalną lub też określone pojemności wodne, zapasy wody i retencyjność gleby.

Wyznaczenie dla danej gleby krzywej pF pozwala określić wiele ważnych właściwości wodnych, takich jak: maksymalna pojemność wodna (MPW), połowa pojemność wodna (PPW), kapilarna pojemność wodna (KPW), granica wody produkcyjnej (GWPr), wilgotność trwałego wędnięcia roślin (WTW), maksymalna pojemność higroskopowa (MH), a także potencjalna (PRU) i efektywna (ERU) retencja użyteczna (rys. 1.1).

W zależności od sił wiążących wodę w glebie wyróżnia się trzy podstawowe formy wody glebowej:

- grawitacyjną – zajmuje makropory ($\varnothing > 10,0 \mu\text{m}$),
- kapilarną – zajmuje głównie mezopory ($\varnothing = 10,0\text{--}0,5 \mu\text{m}$),
- higroskopową – zajmuje głównie mikropory ($\varnothing < 0,5 \mu\text{m}$).

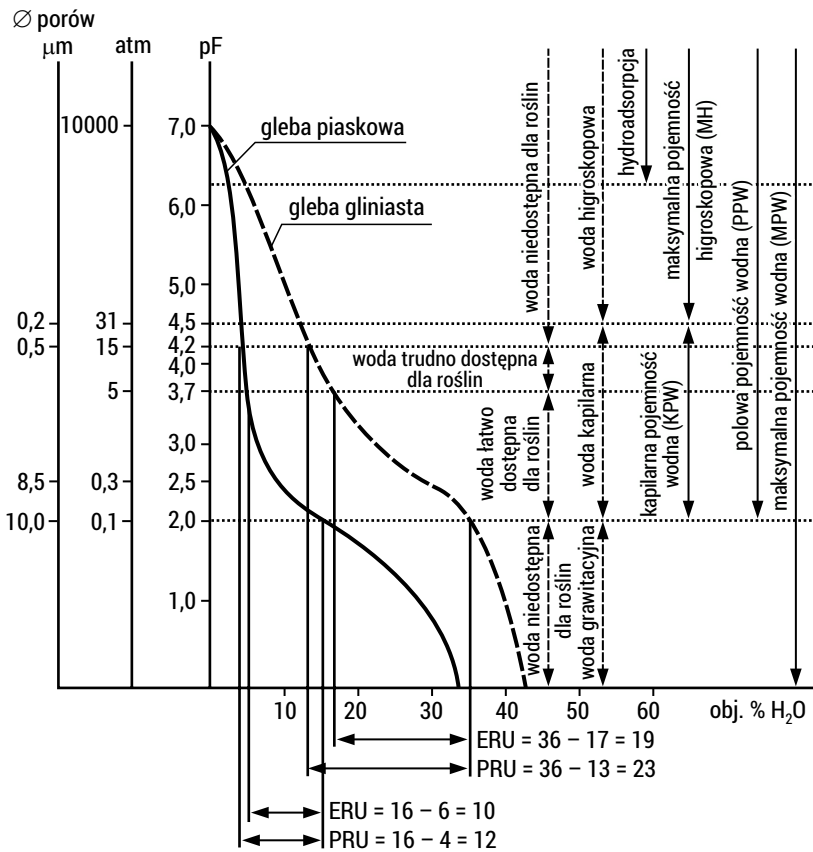


RYSUNEK 1.1. Krzywa sorpcji wody

ŹRÓDŁO: Mocek, 2015.

Rośliny mogą korzystać jedynie z wody związanej przez glebę siłami mniejszymi od siły ssącej ich systemów korzeniowych. Powszechnie przyjmuje się, że większość roślin może korzystać jedynie z wody utrzymywanej w glebie siłami mniejszymi niż 15 atm, tj. pF 4,2.

Siła ssąca gleby zmienia się w czasie i jej wartość zależy głównie od zawartości wody w glebie, składu granulometrycznego gleby, zawartości materii organicznej, rodzaju roślinności i jej systemu korzeniowego, zagęszczenia gleby i stosowanej agrotechniki.



RYSUNEK 1.2. Rodzaje pojemności wodnych gleb

ŹRÓDŁO: Mocek, 2015.

Pojemność wodna gleb to określona ilość wody, jaką może zatrzymać gleba w ściśle określonych warunkach. Jest ona związana z potencjałem wiązania wody przez glebę (rys. 1.2). W gleboznawstwie wyróżnia się kilka charakterystycznych pojemności wodnych: higroskopową pojemność wodną (H), maksymalną higroskopową pojemność wodną, wilgotność (pojemność) trwałego więdnienia roślin, kapilarną pojemność wodną, połowę pojemność wodną, maksymalną pojemność wodną.

Higroskopowa pojemność wodna to ilość wody, jaką wiąże z atmosfery gleba doprowadzona do stanu powietrznie suchego. Dla danej gleby pojemność ta nie jest wartością stałą, gdyż jest uzależniona od aktualnej wilgotności powietrza.

Maksymalna pojemność higroskopowa to ilość wody, jaką maksymalnie może związać gleba znajdująca się w ściśle określonych warunkach wilgotności atmosfery. Dla danej gleby jest wartością stałą i zależy od ilości i jakości koloidów glebowych. Wykorzystuje się ją do obliczenia **wilgotności trwałego więdnienia**, odpowiadającej sile wiązania wody w glebie przy pF 4,2.

Kapilarna pojemność wodna gleby odpowiada procentowej zawartości wody, jaką może ona zatrzymać w kapilarach przy sile ssącej w przedziale pF 2,0–4,5.

Połowa pojemność wodna to procentowa zawartość wody odpowiadająca sile wiązania wody przy pF 2,0.

Maksymalna pojemność wodna to całkowita ilość wody, jaką może zatrzymać gleba w przestrzeni wszystkich porów (pF 0,0). Odpowiada ona ogólnej porowatości gleby.

Z praktycznego punktu widzenia ważna jest ta ilość wody w glebie, z której mogą korzystać rośliny. W gleboznawstwie określa się ją jako tzw. **retencję użyteczną**, wśród której wyróżnia się efektywną i potencjalną retencję użyteczną.

Efektywna retencja użyteczna odpowiada ilości wody, jaka występuje w glebie przy potencjale wody w przedziale pF 2,0–3,7, przy czym wartość pF 3,7 określa tzw. granicę wody produkcyjnej. Jest to tzw. woda łatwo dostępna dla roślin. Natomiast **potencjalna retencja użyteczna** odpowiada różnicy ilości wody między połową pojemnością wodną a wilgotnością trwałego więdnięcia, a więc w przedziale pF 2,0–4,2. Jest to tzw. woda dostępna dla roślin.

1.3.2. Metodyka

Wyznaczanie krzywej pF

Do wyznaczania krzywej pF służy specjalna aparatura umożliwiająca zatrzymanie w próbce gleby wody związanej z określoną siłą. Odpowiedni potencjał wody w glebie uzyskuje się przez proces adsorpcji wody lub – znacznie częściej – przez proces desorpcji ze stanu pełnego nasycenia do określonego potencjału (pF). Desorpcję wody z nasyconej gleby realizuje się, stawiając próbki na filtrze przepuszczalnym dla wody, a nieprzepuszczalnym dla powietrza. Takie właściwości wykazują niektóre materiały po nasyceniu wodą, np. folia celofanowa, porowata płyta ceramiczna, blok wypełniony materiałem pyłowym lub pyłowo-kaolinowym.

Po wytworzeniu ciśnienia bądź podciśnienia działającego na wodę w kapilarach następuje odwodnienie próbki glebowej. Takie warunki uzyskuje się, stawiając próbki pobrane do specjalnych cylindrów w bloku wypełnionym syntetycznym bardzo drobnym piaskiem (materiałem pyłowym), który spełnia funkcję filtra półprzepuszczalnego, połączonym gumowym węzłem ze szklanym naczyniem, tzw. wyrównawczym. Po wypełnieniu całego układu wodą i obniżeniu poziomu naczynia wyrównawczego w bloku i próbkach gleby wytwarza się podciśnienie, powodując odpływ wody przez naczynie. Meniski wytworzone pomiędzy ziarnami pyłu nie pozwalają na przepływ powietrza przez blok. Woda odpływa z bloku i próbek glebowych do momentu, w którym siła jej wiązania zostanie zrównoważona z podciśnieniem wytworzonym przez obniżenie naczynka.

W ten sposób wykonuje się oznaczenia w zakresie pF 0,0–2,0. Przy zadanej sile ssania określa się wilgotność próbki gleby poprzez ważenie jej do momentu uzyskania stanu równowagi. Czas niezbędny do ustalenia równowagi zależy od składu granulometrycznego gleby i wynosi od jednego dnia (np. piasek luźny) do średnio trzech tygodni (np. łą). Oznaczenia w zakresie pF 2,2–2,7 przeprowadza się na bloku pyłowo-kaolinowym, wywołując podciśnienie za pomocą pompy (np. wodnej, próżniowej).

Oprócz opisanych bloków często do wyznaczenia krzywej sorpcji wody w zakresie pF 0,0–3,0 stosuje się aparat Richardsa (komora niskociśnieniowa). Rolę półprzepuszczalnego filtra spełnia tu nasycona wodą porowata płyta ceramiczna. Płyta jest zamknięta od spodu gumą, skąd wyprowadzony jest przewód. Odpowietrzoną płytę, na której znajdują się próbki gleby, zamyka się w hermetycznej komorze. W ten sposób dowolnie można ustawiać ciśnienie wewnątrz komory, a pod powierzchnią płyty (pomiędzy płytą i gumą) panuje zawsze ciśnienie atmosferyczne.

Meniski wodne wytworzone na granicy faz woda–powietrze nie pozwalają na przepływ powietrza przez płytę. W miejscach kontaktu wilgotnej gleby z płytą nie ma granicy faz, zatem woda może przepływać z gleby przez płytę i wypływać na zewnątrz. Dzieje się tak do momentu zrównania się ciśnienia wody w glebie i ciśnienia w komorze.

Przy wyznaczaniu krzywych pF w wyższych zakresach, tzn. pF 3,0–4,2, używa się komór wysokociśnieniowych (aparat Richardsa), w których funkcję półprzepuszczalnego filtra spełnia nasycona wodą folia celofanowa (tomofan). Nasączone wodą próbki pobrane przy użyciu cylindrów umieszcza się na celofanie i poddaje działaniu wysokich ciśnień. Woda jest wypierana z gleby, a nie zasysana, tak jak odbywa się to przy oznaczeniach do pF 3,0.

Po zastosowaniu odpowiedniego ciśnienia w komorze nisko- lub wysokociśnieniowej, czyli odwodnieniu próbki gleby do określonego potencjału, określa się wilgotność gleby w procentach wagowych lub objętościowych odpowiadających temu potencjałowi.

1.3.3. Przebieg ćwiczenia

Na podstawie otrzymanych wyników badań zawartości wody w próbkach glebowych dla określonych potencjałów wodnych należy wykreślić na papierze milimetrowym krzywe pF, odkładając na osi odciętych zawartość objętościową wody w procentach, na osi rzędnych zaś siłę ssącą gleby pF. Następnie wyznaczyć z krzywych badanych gleb wilgotność trwałego wędnięcia roślin (WTW) i obliczyć: zawartość wody grawitacyjnej (WG), maksymalną pojemność wodną (MPW), połowę pojemność wodną (PPW), kapilarną pojemność wodną (KPW), maksymalną pojemność higroskopową (MH), efektywną retencję użyteczną (ERU) oraz potencjalną retencję użyteczną (PRU). W dalszej kolejności należy porównać analizowane utwory glebowe pod kątem dostępności wody dla roślin, biorąc pod uwagę przede wszystkim ERU i PRU.

W obliczeniach należy uwzględnić wszystkie punkty i przedziały charakterystyczne dla krzywej pF (WTW: pF 4,2, WG: pF 0,0–2,0, MPW: pF 0,0, PPW: pF 2,0, KPW: pF 2,0–4,5, MH: pF 4,5, ERU: pF 2,0–3,7, PRU: pF 2,0–4,2).

1.4. Właściwości chemiczne gleb. Substancja organiczna gleby. Metody analiz substancji organicznej gleb. Oznaczenie zawartości węgla organicznego metodą Tiurina

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie teoretycznych wiadomości na temat właściwości chemicznych gleb, substancji organicznej gleby oraz głównych metod oznaczania zawartości węgla organicznego i próchnicy w glebie.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczenie zawartości węgla organicznego metodą Tiurina oraz obliczenie przybliżonej zawartości próchnicy w badanej próbce glebowej.

1.4.1. Podstawy teoretyczne

Właściwości chemiczne gleb

Skład chemiczny gleby, formy, związki i przemiany pierwiastków określamy mianem **właściwości chemicznych gleby**, które w powiązaniu z jej właściwościami fizycznymi tworzą całościowy obraz warunków rozwoju roślin. Do właściwości chemicznych gleby zaliczamy przede wszystkim: zawartość substancji organicznych, zdolności sorpcyjne gleby, zawartość węglanów, odczyn gleby, właściwości buforowe, zasobność i formy występowania składników pokarmowych (głównie fosforu, azotu, potasu i wapnia).

Substancja organiczna gleby

Proces wietrzenia mający swój początek na powierzchni skał macierzystych prowadzi zasadniczo do powstawania nieorganicznych związków gleby. Zwykle jej większą część stanowią składniki mineralne, ale nie są jedyne. Poza nimi w glebach występuje też **materia organiczna**. Stanowi ona zazwyczaj od <1% do 5% masy gleby mineralnej. Znacznie większe ilości materii organicznej występują w glebach organicznych, np. torfowych, czy w powierzchniowych poziomach organicznych gleb pod lasami.

Materia organiczna gleby to wszystkie występujące w glebie związki zawierające węgiel pochodzenia organicznego. Składają się na nią żywe organizmy glebowe (edafon) oraz substancja organiczna gleby. Do tej ostatniej umownie nie zalicza się organizmów żywych, chociaż ich udział w ogólnej masie martwej i żywej materii organicznej gleby wynosi 10–15%.

Substancja organiczna gleby to suma obumarłych składników organicznych występujących w glebie, od świeżych, nierozłożonych resztek roślinnych i zwierzęcych do bezpostaciowych produktów rozkładu i resyntezy. Składają się więc na nią szczątki organiczne oraz substancje próchniczne.

Należy zaznaczyć, że współczesna literatura gleboznawcza (głównie anglojęzyczna) nie wytycza granic w pojmowaniu materii organicznej gleb i substancji organicznej, pojęcia te stosowane są wymiennie. Równie często jako synonimy „materii organicznej gleb” używane są terminy „próchnica” czy też „humus”.

Pierwotnym źródłem substancji organicznej w glebie są tkanki roślinne – korzenie rosnących i obumarłych roślin, a także obumarłe nadziemne części roślin, które opadły w czasie wegetacji. W lasach jest to ściółka szpilkowa lub liściasta, na łąkach i pastwiskach ściółka trawiasta, zielna itp. Źródłem substancji organicznej są też obumarłe ciała makro- i mezofauny, ich ekskrementy oraz obumarłe mikroorganizmy. W glebach uprawnych istotnym źródłem substancji organicznej są nawozy organiczne (obornik, gnojowica, komposty, nawozy zielone i inne) i resztki pozbiorowe.

Procesy przemian substancji organicznej gleby

Substancja organiczna stanowi w glebie układ dynamiczny, ulegający ciągłym przemianom. Charakter i nasilenie tych przemian zależą od szaty roślinnej, działalności mikroorganizmów i fauny glebowej, warunków hydrotermicznych oraz fizykochemicznych i chemicznych właściwości gleb. Procesy prowadzące do zmian ilościowych i jakościowych substancji organicznej w glebie to mineralizacja i humifikacja.

Mineralizacja to rozkład związków organicznych połączony z wytworzeniem prostych związków mineralnych, takich jak CO_2 , H_2O i NH_3 oraz jonów, np.: Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} itp.

W czasie rozkładu obumarłej materii organicznej w glebie wyróżnia się trzy zasadnicze fazy, które mogą współwystępować, lecz na ogół przechodzą jedna w drugą. Pierwsza z nich to faza inicjalna, która obejmuje procesy hydrolizy i utleniania substancji organicznej bezpośrednio po obumarciu żywych organizmów. Faza druga polega na rozkładzie mechanicznym substancji organicznej, czyli jej rozdrobieniu pod wpływem makro- i mezofauny, ponadto jej przemieszczeniu i wymieszaniu z innymi składnikami gleby. Z kolei w fazie trzeciej – rozkładu mikrobiologicznego – żywe organizmy (mikroflora i mikrofauna) powodują przemianę substancji organicznej w związki nieorganiczne.

W zależności od warunków wodno-powietrznych wyróżnia się dwa rodzaje mineralizacji, mianowicie butwienie i gnicie.

Butwienie zachodzi w warunkach aerobowych, w podwyższonej temperaturze i przy pH obojętnym. Przeważnie jest reakcją egzotermiczną. Produktami rozkładu są takie związki jak: CO_2 , H_2O , H_2O_2 , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Gnicie z kolei przebiega w warunkach anaerobowych, najczęściej przy dużym uwilgotnieniu, pH kwaśnym i niskiej temperaturze. Oprócz produktów pełnego rozkładu, czyli CO_2 , H_2O , wytwarzają się również w większych ilościach toksyczne dla środowiska glebowego gazy: H_2S , CH_4 , CS_2 (skatol). Warunki nadmiernego uwilgotnienia wskutek ograniczenia dostępu tlenu powodują znaczne zmniejszenie szybkości rozkładu resztek organicznych, które w pewnych sytuacjach podlegają kumulacji w procesie torfotwórczym.

Humifikacja to proces rozkładu, przemian i resyntezy substancji organicznej, w wyniku którego przy udziale organizmów glebowych powstaje **próchnica** – **humus**. W znacznym uogólnieniu można stwierdzić, że humifikacja przebiega w dwu etapach. Pierwszy z nich obejmuje rozkład złożonego substratu organicznego do związków o prostszej budowie. Natomiast w drugim etapie następuje synteza tych prostszych związków i powstają substancje próchniczne. Proces humifikacji ma charakter przede wszystkim biochemiczny. Biorą w nim udział enzymy wydzielane przez żywe organizmy zasiedlające glebę, jak również występuje cały kompleks reakcji chemicznych. W procesach biochemicznych składających się na powstawanie i rozkład próchnicy uczestniczą prawie wszystkie grupy mikroorganizmów glebowych.

Przyjmuje się, że od 3/4 do 4/5 substancji organicznej ulega procesom mineralizacji, natomiast tylko 1/4–1/5 przekształca się w swoiste substancje próchniczne.

Próchnica będąca wynikiem humifikacji stanowi część substancji organicznej, która całkowicie zatraciła swoją anatomiczną strukturę tkanek. Jest to mieszanina amorficznych, ciemno zabarwionych substancji o charakterze koloidalnym.

Przyjmuje się, że w przeliczeniu na suchą masę w skład próchnicy wchodzi: węgiel (58%), tlen (30%), azot (5%), wodór (4%) oraz części popielne (2–8%), w których znajdują się liczne pierwiastki (np. P, S, Ca, Mg, K, Na, Hg, Zn, Mo).

Do czynników wpływających na przebieg humifikacji i skład próchnicy zaliczają się:

- ilość i jakość resztek roślinnych i zwierzęcych,
- skład jakościowy i ilościowy organizmów glebowych,
- właściwości wodne gleb,
- skład granulometryczny, mineralny i chemiczny masy glebowej.

Na skutek pewnych skomplikowanych procesów, np. w przewodach pokarmowych mezofauny, próchnica może ulec wymieszaniu i zespoleniu z minerałami ilastymi, w wyniku czego powstają kompleksy próchniczno-mineralne. Są to całościowe połączenia próchnicy z minerałami ilastymi, które istotnie zwiększają jej trwałość, a szczególnie jej odporność na rozkład mikrobiologiczny. Kompleksy te mają duże znaczenie w procesach odżywiania roślin. Odgrywają też rolę strukturotwórczą, wpływając na powstawanie agregatów glebowych. Próchnica wpływa również na szereg innych cech gleby. Nadaje glebie, a dokładniej poziomom, w których występuje, barwę

(od szarej do czarnej), wpływa na właściwości cieplne gleby. Poprawia jej strukturę, przyczyniając się do tworzenia struktur agregatowych, zwiększa też trwałość agregatów. Korzystnie wpływa na porowatość, zwięzłość i pulchność gleb. Ponadto zwiększa pojemność wodną. Wpływa na właściwości sorpcyjne gleby – w 30–90% decyduje o jej możliwościach sorpcyjnych. Dostarcza składników pokarmowych dzięki obecności łatwo wymiennych zasorbowanych kationów, a dzięki kwasom fulwowym przyczynia się do uwalniania składników odżywczych ze związków chemicznych. Próchnica ma też korzystny wpływ na przebieg wielu procesów biologicznych i chemicznych, reguluje procesy oksydacyjno-redukcyjne. Ma silne właściwości buforowe. Zawiera także substancje stymulujące wzrost roślin.

Zawartość próchnicy w glebach mineralnych jest ogólnie przyjętym wskaźnikiem ich żyzności potencjalnej. Przy czym zależy głównie od trofizmu, a więc od właściwości ekologicznych gleby. Warunki ekologiczne decydują w dużej mierze o wysokości produkcji masy roślinnej i czynności biologicznej gleby, a co za tym idzie o bilansie próchnicznym profilu glebowego.

Do czynników wpływających na zawartość próchnicy w glebie zalicza się: jakość i ilość związków organicznych, które dostają się do gleb, tempo humifikacji tych związków, tempo mineralizacji próchnicy zawartej w glebie, właściwości fizyczne i chemiczne gleby oraz ilość i jakość zawartych w niej związków mineralnych.

Na obszarze Polski dominują gleby mineralne z niewielką ilością próchnicy oraz gleby organiczne z dużymi ilościami substancji organicznej, z której niemal połowa jest prawdopodobnie zhumifikowana.

Najwięcej próchnicy zawierają mady czarnoziemne, rędziny czarnoziemne (do 6% w warstwie 0–20 cm), gleby czarnoziemne (około 4–5,5%). Mniejsze ilości próchnicy spotyka się w glebach brunatnoziemnych i płowoziemnych (2–3,5%), najmniej zasobne w próchnicę są natomiast gleby bielicoziemne, rdzawoziemne i inicjalne (poniżej 2%, a często mniej niż 1%).

Należy też zaznaczyć, że próchnica nie jest równomiernie rozłożona w profilu glebowym. Największe jej ilości występują w przypowierzchniowych poziomach próchnicznych.

1.4.2. Metodyka

Metody oznaczania węgla organicznego w glebie

Większość metod stosowanych do oznaczania zawartości próchnicy (czy też substancji organicznej) w glebie to metody pośrednie, polegające na oznaczeniu ilości węgla (C) zawartego w substancji organicznej. Ponieważ przeciętna zawartość C w próchnicy wynosi 58%, zawartość próchnicy w glebie oblicza się ze wzoru:

$$\% \text{ próchnicy} = \%C_{\text{org}} \cdot 1,724 \quad (1,724 = 100/58). \quad (1.11)$$

Wszystkie metody oznaczania węgla organicznego (C_{org}) w glebie opierają się na jego utlenianiu do CO_2 . Można je podzielić na metody wagowe i objętościowe.

Metody wagowe polegają na spalaniu substancji organicznej i wychwytywaniu w urządzeniach absorpcyjnych CO_2 wydzielonego przy utlenianiu węgla. Na podstawie przyrostu wagi urządzenia absorpcyjnego oznacza się ilość CO_2 , a następnie wylicza się zawartość C. Spalanie substancji organicznej można przeprowadzić na drodze suchej (metoda Terlikowskiego), w specjalnych piecach w temperaturze 900–1600°C, lub na drodze mokrej (metody Knopa, Allisona) za pomocą roztworów silnych utleniaczy. Metody te nie są stosowane powszechnie do masowych oznaczeń, gdyż wymagają odpowiedniego wyposażenia laboratoryjnego.

Metody objętościowe polegają na spalaniu substancji organicznej na mokro przy użyciu silnego utleniacza, np. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 . Zawartość węgla organicznego określa się na podstawie ilości zużytego utleniacza w czasie reakcji oksydacyjno-redukcyjnej. Nadmiar pozostałego po reakcji utleniacza miareczkuje się roztworami redukcyjnymi, np. solą Mohra $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Metody te nie wymagają specjalnego wyposażenia, są bardzo szybkie, tanie, dosyć dokładne i dlatego powszechnie stosowane w laboratoriach gleboznawczych. Należy jednak pamiętać, iż metodami tymi oznacza się tzw. utlenialność gleby, o której oprócz węgla decyduje także zawartość wybranych jonów, np. Cl^- , Fe^{+2} , Mn^{+2} itp. Spośród metod objętościowych w Polsce powszechnie używana jest metoda Tiurina.

1.4.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczenie zawartości węgla organicznego metodą Tiurina

Metoda polega na spalaniu substancji organicznej za pomocą silnego utleniacza – 0,4 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w obecności stężonego H_2SO_4 oraz katalizatora Ag_2SO_4 (wytrącanie jonów Cl^- w postaci AgCl , Cl^- zawyżają wyniki) z podgrzewalnikiem zewnętrznym przez 5 min od początku wrzenia. Zawartość C_{org} w próbce gleby określa się na podstawie ilości zużytego utleniacza w czasie reakcji redox. Natomiast ilość zużytego w reakcji utleniacza wyznacza się pośrednio przez zmiareczkowanie związkami redukującym jego nadmiar, jaki pozostał po utlenieniu C_{org} . Jako reduktor nadmiaru utleniacza stosuje się 0,1 N roztwór soli Mohra $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Wykonanie oznaczenia

- Glebę rozetrzeć w moździerzu i przesiać przez sito o ϕ oczek 0,25 mm.
- Odważyć na wadze analitycznej 0,1–0,5 g gleby.
- Przenieść naważkę gleby do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 cm^3 .
- Dodać szczyptę Ag_2SO_4 oraz 10 cm^3 0,4 N mieszaniny chromowej i ostrożnie wymieszać.
- Przykryć kolbę lejkiem i ustawić na nagrzanej płytce elektrycznej.

- Doprowadzić mieszaninę do wrzenia i od tego momentu wolno gotować przez dokładnie 5 min.
- Ostudzić kolbę (odstawić na 10–15 min), a nad nią spłukać lejek z wewnętrznej i zewnętrznej strony wodą destylowaną przy użyciu tryskawki; spłukać również szyjkę i ścianki kolby.
- Roztwór powinien mieć zabarwienie pomarańczowo-żółte lub brudnozielone; zielone zabarwienie świadczy o niewystarczającej ilości utleniacza i oznaczenie należy powtórzyć z mniejszą naważką lub dodać dodatkowo 10 cm³ mieszaniny chromowej.
- Miareczkować 0,2 N roztworem soli Mohra wobec kwasu n-fenylaoantranilowego (2–3 krople dodać do kolbek bezpośrednio przed miareczkowaniem) nadmiar pozostałego po redukcji K₂Cr₂O₇. Zabarwienie roztworu zmienia się podczas miareczkowania – od ciemnowiśniowobrunatnego przez ciemnofioletowy do jaskrawozielonego. Zmiana zabarwienia jest bardzo wyraźna. Od momentu pojawienia się barwy ciemnofioletowej należy miareczkować bardzo ostrożnie (po 1 kropli) i dokładnie mieszać. Analizę prowadzimy w dwóch powtórzeniach.
- W ten sam sposób przeprowadza się oznaczenie „ślepej próby”, tzn. bez naważki gleby.

Obliczenia

Zawartość węgla organicznego oblicza się ze wzoru:

$$C_{\text{org}} = \frac{(a - b) \cdot n \cdot 0,003 \cdot 100}{s} \quad (1.12)$$

gdzie:

- C_{org} – zawartość węgla organicznego w glebie (%),
 a – objętość soli Mohra zużyta do zmiareczkowania „ślepej próby” (cm³),
 b – objętość soli Mohra zużyta do zmiareczkowania badanej próby (cm³),
 $(a - b)$ – objętość soli Mohra odpowiadająca objętości K₂Cr₂O₇ zużytej na utlenienie C (cm³),
 n – normalność soli Mohra,
0,003 – masa C utleniana przez 1 cm³ 1 N K₂Cr₂O₇ (g),
 s – naważka gleby (g),
100 – przeliczenie na %.

Zawartość próchnicy oblicza się ze wzoru 1.13.

Prezentacja i analiza wyników

Analiza wyników powinna zawierać interpretację otrzymanej zawartości próchnicy w badanej glebie przez porównanie z typowymi wartościami dla gleb mineralnych oraz próbę określenia jej właściwości związanych z zawartością próchnicy. Należy też podjąć próbę określenia przydatności rolniczej analizowanej gleby.

1.5. Kompleks sorpcyjny i właściwości sorpcyjne gleb. Kwasowość gleb. Oznaczanie sumy zasad metodą Kappena. Oznaczanie kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie teoretycznych wiadomości na temat kompleksu sorpcyjnego gleby, sorpcji wymiennej w glebach i kwasowości gleb oraz metod oznaczania sumy zasad i kwasowości hydrolitycznej.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczenie sumy zasad w próbkach glebowych metodą Kappena i kwasowości hydrolitycznej gleb metodą Kappena oraz obliczenie całkowitej kationowej pojemności sorpcyjnej i stopnia wysycenia gleby zasadami.

1.5.1. Podstawy teoretyczne

Kompleks sorpcyjny gleby

Kompleks sorpcyjny gleby to koloidalna część stałej fazy gleby wraz z zaadsorbowanymi jonami wymiennymi. W jego skład wchodzi koloidy mineralne, organiczne oraz koloidalne połączenia kompleksowe mineralno-organiczne. Do koloidów mineralnych budujących kompleks sorpcyjny m.in. należą: glinokrzemiany – głównie minerały ilaste z grupy montmorylonitu, kaolinitu i illitu, ponadto krystaliczne wodorotlenki i tlenki żelaza (np. getyt, limonit) i glinu (np. gipsyt), minerały amorficzne (niekrystaliczne, np. alofan) oraz niekrystaliczne tlenki żelaza i glinu. Podstawowym koloidem organicznym jest próchnica glebowa, a dodatkowo zaliczamy też do nich białka glebowe, żywe bakterie, celulozę i ligninę. Z kolei koloidy organiczno-mineralne to kompleksowe połączenia próchnicy z minerałami ilastymi.

Dzięki obecności kompleksu sorpcyjnego i związanych z nim zdolności sorpcyjnych gleba może pełnić podstawowe funkcje polegające na magazynowaniu i dostarczaniu roślinom składników pokarmowych. Ponadto kompleks sorpcyjny zapobiega wymywaniu tych składników w niższe partie profilu glebowego lub też poza jego obręb. Obecność kompleksu sorpcyjnego umożliwi także regulację odczynu gleby (kwasowości czynnej). Właściwości sorpcyjne wpływają również na kwasowość potencjalną, dzięki nim istnieją właściwości buforowe gleby. Sorpcja gleby przyczynia się też do neutralizacji szkodliwych dla organizmów żywych substancji, które się do niej dostają.

Właściwości sorpcyjne gleby

Właściwości gleby polegające na zatrzymywaniu i pochłanianiu w niej różnych związków chemicznych i jonów nazywane są **właściwościami sorpcyjnymi**. Odgrywają one bardzo ważną rolę w przyrodzie. Dzięki nim możliwe są magazynowanie składników pokarmowych i pobieranie ich przez rośliny, regulacja odczynu gleby oraz neutralizacja szkodliwych dla organizmów żywych substancji. Decydujące znaczenie ma **sorpcja wymienna**, która polega na wymianie jonów pomiędzy roztworem glebowym (fazą ciekłą gleby) a kompleksem sorpcyjnym gleby (koloidalną częścią stałą fazy gleby). Podczas reakcji wymiany ustala się między ilością kationów wymiennych występujących w kompleksie sorpcyjnym a ilością kationów zawartych w roztworze stanu dynamicznej równowagi. Jeżeli więc roztwór glebowy zostanie wzbogacony w jakiś kation (np. na skutek nawożenia), to jego określona ilość wejdzie do kompleksu sorpcyjnego gleby. Odwrotnie, jeżeli korzenie roślin pobiorą z roztworu glebowego określony kation, wówczas jego odpowiednia ilość przejdzie z fazy stałej do roztworu glebowego. W ten sposób zostanie wyrównane stężenie jonów pomiędzy roztworem glebowym a kompleksem sorpcyjnym.

Sorpcja wymienna, z punktu widzenia odżywiania roślin, należy do najważniejszych rodzajów sorpcji. Jej głównymi zadaniami są zatrzymywanie w glebie składników pokarmowych dla roślin, jak również udostępnianie tych składników roślinom. Mechanizm sorpcji wymiennej wykorzystywany jest przez rolnictwo przy nawożeniu w celu dostarczenia roślinom składników pokarmowych. Ponadto zjawisko to jest podstawą wielu procesów glebowych, takich jak zakwaszenie, podwyższenie pH czy też właściwości buforowe gleby.

Sorpcja wymienna jest uzależniona od budowy sorbentu, odczynu gleby, rodzaju kationów i ich stężenia w roztworze glebowym, a także od stężenia roztworu i temperatury. Rodzaj sorbentu, wielkość jego powierzchni sorpcyjnej i wielkość ładunku decydują o energii wiązania i ilości wiązanych jonów. Największą zdolnością sorpcyjną odznacza się próchnica, a spośród minerałów ilastych wermikulit i montmorylonit, najmniejszą zaś wykazują uwodnione tlenki żelaza i glinu oraz kaolinit.

Wpływ rodzaju kationów na sorpcję wymienną zależy od ich wartościowości, a także od ich wielkości i stopnia uwodnienia. W koloidalnych układach gleby jedne kationy występują często w znacznie większych ilościach niż inne. Dotyczy to np. kationów H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} . Taki stan rzeczy ma związek z niejednakową siłą wiązania kationów z kompleksem sorpcyjnym i niejednakową siłą (energiją) wchodzenia ich do kompleksu sorpcyjnego. **Energia wejścia** kationów do kompleksu sorpcyjnego zależy od ich wartościowości i masy atomowej. Kation wchodzi tym energiczniej do kompleksu sorpcyjnego, im wyższe są jego wartościowość i masa atomowa. Najtrudniej z kompleksu sorpcyjnego wypierane są kationy decydujące o kwasowości gleby – H^+ (wyjątek od reguły) i Al^{3+} . Jako regułę przyjmuje się, że im łatwiej jakiś kation jest sorbowany przez kompleks sorpcyjny, tym trudniej go z niego usunąć. Dlatego też jony wodoru, glinu i żelaza łatwo wchodzi do kompleksu sorpcyjnego i są bardzo trudne do usunięcia.

Największą rolę w sorpcji wymiennej odgrywają próchnica i minerały ilaste. Kompleks sorpcyjny gleby może zawierać ładunki dodatnie i ujemne, wskutek czego mogą być sorbowane zarówno kationy, jak i aniony. Jednak zdecydowana większość koloidów glebowych tworzących kompleks sorpcyjny gleby jest nośnikiem ładunków ujemnych (próchnica, minerały ilaste). Dlatego sorpcja wymienna w glebie ma charakter przede wszystkim sorpcji wymiennej kationów. Wielkością charakteryzującą zdolności sorpcyjne gleby jest pojemność sorpcyjna.

Pojemność sorpcyjna gleby to ilość wszystkich jonów, jaką może zabsorbować dana gleba. Wyraża się ją w centymolach na kg suchej gleby ($\text{cmol}(+)/\text{kg} = \text{me}/100 \text{ g}$). Ze względu na dominującą rolę ładunku ujemnego w glebie mamy do czynienia głównie z kationową pojemnością sorpcyjną. Wielkość ta waha się od kilku do kilkudziesięciu $\text{cmol}(+)/\text{kg}$. Zależy przede wszystkim od: ilości minerałów ilastych, rodzaju minerałów, zawartości i jakości próchnicy, która ma największe zdolności sorpcyjne, a także od pH gleby (zazwyczaj im wyższe pH, tym więcej ładunków ujemnych i tym większa pojemność sorpcyjna).

W charakterystyce sorpcji wymiennej określa się: całkowitą kationową pojemność sorpcyjną, sumę zasad i kationy wymienne.

Całkowita kationowa pojemność sorpcyjna T to suma wszystkich kationów zasadowych (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) i kwasowych (H^+ i Al^{3+}) zasorbowanych przez glebę. Wyraża się ją w centymolach na kg suchej gleby ($\text{cmol}(+)/\text{kg}$). Pozostałe kationy nie są uwzględniane, gdyż stanowią <1% całkowitej pojemności sorpcyjnej.

Suma zasad S to suma kationów o charakterze zasadowym, tj. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ zasorbowanych przez glebę. Wyraża się ją również w centymolach na kg suchej gleby ($\text{cmol}(+)/\text{kg}$).

Kationy wymienne Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ są wymiennymi formami poszczególnych kationów występujących w glebie. Powszechnie oznacza się tych pięć kationów, gdyż stanowią one absolutną większość (>99%) w kompleksie sorpcyjnym.

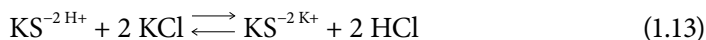
Kwasowość gleby

Kwasowość gleby to stan gleby, w którym jej odczyn ma charakter kwaśny, czyli $\text{pH} < 7$. Kwasowość dzieli się na dwa rodzaje – czynną i potencjalną. Podział ten wynika stąd, że kwasowość gleby zależy nie tylko od jonów wodoru obecnych w roztworze glebowym (ciekła faza gleby), lecz także od jonów wodoru i glinu zasorbowanych w kompleksie sorpcyjnym (stała faza gleby).

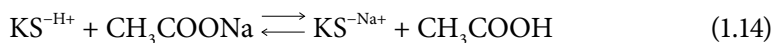
Kwasowość czynna jest spowodowana stężeniem wolnych jonów wodorowych w roztworze glebowym. Mierzy się ją w wyciągach wodnych gleb (pH w H_2O). Stanowi ona niewielki ułamek kwasowości potencjalnej, która może być od niej większa 1000–100 000 razy.

Kwasowość potencjalną wywołują jony wodorowe i glinowe zasorbowane w kompleksie sorpcyjnym gleby. Pomiedzy kwasowością potencjalną i czynną zachodzą stale reakcje wymiany. Rozróżniamy dwa rodzaje kwasowości potencjalnej – wymienną i hydrolityczną.

Kwasowość wymienna ujawnia się po zadziałaniu na glebę solami obojętnymi, np. KCl. W tym przypadku z kompleksu sorpcyjnego (KS) do roztworu glebowego przechodzi tylko część (słabo związane) jonów H^+ i Al^{3+} .



Kwasowość hydrolityczna ujawnia się po zadziałaniu na glebę solami hydrolizującymi zasadowo (sole słabych kwasów i mocnych zasad), np. CH_3COONa . W tym przypadku z kompleksu sorpcyjnego do roztworu glebowego przechodzą praktycznie wszystkie (słabo i silnie związane) jony H^+ i Al^{3+} .



1.5.2. Metodyka

Analiza właściwości sorpcyjnych gleb najczęściej obejmuje oznaczenie: zawartości poszczególnych kationów zasadowych (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) zasorbowanych przez glebę, ewentualnie sumy zasad S (suma kationów zasadowych), kwasowości hydrolitycznej H_h , całkowitej kwasowości wymiennej oraz całkowitej kationowej pojemności sorpcyjnej T (suma wszystkich kationów zasadowych i kwasowych zasorbowanych przez glebę).

Metody oznaczania kationów wymiennych składają się z dwu etapów:

- wyparcia (wymycia) wszystkich wymiennych form poszczególnych kationów z gleby do roztworu. Do tego celu najczęściej stosowane są odczynniki: 1 N CH_3COONH_4 o pH 7,0, 0,5 N $BaCl_2$ + 0,2 N trójetyloamina o pH 8,2 (całkowita kwasowość wymienna) oraz 1 N CH_3COONa o pH 8,2 (kwasowość hydrolityczna),
- oznaczenia wypartych kationów zawartych w przesączu dostępnymi metodami. Kationy wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}) zwykle oznacza się metodą miareczkową z wersenianem sodu lub metodą absorpcji atomowej. Kationy potasu (K^+) i sodu (Na^+) oznacza się metodą fotometrii płomieniowej. Natomiast do określenia ilości kationów wodoru (H^+) stosuje się metodę miareczkowania zasadą.

Do oznaczania **sumy zasad S** w glebach bezwęglanowych powszechnie wykorzystuje się **metodę Kappena**. Polega ona na wypieraniu wszystkich kationów zasadowych 0,1 N HCl. Jony metaliczne wyparte jonami H^+ łączą się z resztą kwasową Cl^- , na skutek czego w roztworze powstają sole obojętne. Objętość kwasu solnego, która została zobojętniona przez wyparte kationy metaliczne, jest miarą sumy zasad. Ilość tę określa się, miareczkując pozostały w przesączu glebowym nadmiar kwasu wodorotlenkiem sodu.

Kwasowość hydrolityczną H_h również oznacza się **metodą Kappena**. Jej przebieg jest bardzo zbliżony do toku postępowania w metodzie służącej do oznaczania sumy zasad. Główna różnica związana jest z innym związkiem ekstrakcyjnym. W metodzie tej wykorzystuje się zasadowy octan sodowy lub wapniowy, który z kompleksu sorpcyjnego gleby wypiera kationy o charakterze kwasowym, głównie wodoru i glinu. Kwasowość hydrolityczna jest wskaźnikiem stopnia wysycenia kompleksu sorpcyjnego jonami wodoru i glinu.

Octan sodu (lub wapnia) hydrolizuje w wodzie na słaby kwas octowy i silną zasadę sodową (wapniową). Kationy sodu (wapnia) ze zdysocjowanej zasady sodowej (wapniowej) wypierają kationy wodoru i glinu z kompleksu sorpcyjnego gleby. W wyniku tej reakcji w roztworze powstaje kwas octowy, którego ilość określana przez miareczkowanie jest miernikiem kwasowości hydrolitycznej. Ze względu na to, że jednorazowe traktowanie gleby roztworem nie prowadzi do całkowitej wymiany jonów, wprowadzono eksperymentalnie dobrany współczynnik.

Całkowitą kationową pojemność sorpcyjną gleb T można oznaczać metodami bezpośrednimi (metodą Metsona) lub pośrednimi, polegającymi na osobnym oznaczeniu zawartości poszczególnych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ lub osobnym oznaczeniu sumy zasad S i kwasowości hydrolitycznej H_h .

1.5.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczenie sumy zasad metodą Kappena

Wykonanie oznaczenia

- Odważyć i wsypać do bidonu 20 g suchej gleby.
- Dodać 100 cm³ 0,1 N HCl.
- Wytrząsać na mieszadle rotacyjnym przez 1 h.
- Pozostawić w spokoju na 24 h.
- Przesączyć zawiesinę.
- Pobrać 50 cm³ klarownego przesączu i przenieść do kolby Erlenmeyera.
- Dodać 2–3 krople fenoloftaleiny i miareczkować 0,1 N NaOH do lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez co najmniej 1 min.

Obliczenia

Sumę zasad w badanej próbce glebowej należy obliczyć ze wzoru:

$$S = (50 - V) \cdot n \cdot 10 \quad (1.15)$$

gdzie:

S – suma zasad (cmol (+)/kg gleby),

- 50 – objętość przesączu wzięta do miareczkowania (cm^3),
 V – objętość NaOH zużyta do miareczkowania (cm^3),
 n – normalność NaOH,
 10 – współczynnik przeliczeniowy dostosowany do przyjętych rozcieńczeń.

Oznaczenie kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena

Wykonanie oznaczenia

- Umieścić 40 g suchej gleby w kolbie lub bidonie 250 cm^3 .
- Dodać 100 cm^3 1 N CH_3COONa o pH 8,2.
- Wyrząsać na mieszadle rotacyjnym przez 1 h.
- Przesączyć zawiesinę, odrzuciwszy pierwsze krople.
- Pobrać 50 cm^3 przesączu i przenieść do kolby Erlenmeyera.
- Dodać 3–4 krople fenoloftaleiny i miareczkować 0,1 N NaOH do lekko różowego zabarwienia.

Obliczenia

Kwasowość hydrolityczną badanej próbki glebowej należy obliczyć ze wzoru:

$$H_h = V \cdot n \cdot 5 \cdot 1,5 \quad (1.16)$$

gdzie:

- H_h – kwasowość hydrolityczna (cmol (+)/kg gleby),
 V – objętość NaOH zużyta do miareczkowania (cm^3),
 n – normalność NaOH,
 5 – współczynnik przeliczeniowy dostosowany do przyjętych rozcieńczeń,
 1,5 – współczynnik empiryczny ustalony przez Kappena.

Na podstawie oznaczonej wartości H_h można obliczyć zalecaną dawkę wapna:

$$\text{CaO} (t \cdot \text{ha}^{-1}) = H_h \cdot 0,84 \quad (1.17)$$

$$\text{CaCO}_3 (t \cdot \text{ha}^{-1}) = H_h \cdot 1,5 \quad (1.18)$$

Prezentacja i analiza wyników

Uzyskane wyniki sumy zasad oraz kwasowości hydrolitycznej w badanej próbce glebowej należy porównać z wartościami podawanymi dla różnych utworów glebowych w literaturze. Wykorzystując wynik oznaczenia kwasowości hydrolitycznej, należy obliczyć zalecaną dawkę wapnia CaO lub CaCO_3 w $t \text{ ha}^{-1}$.

Ponadto zgodnie z podanymi niżej wzorami należy policzyć całkowitą kationową pojemność sorpcyjną badanych próbek gleby, a także stopnie wysycenia gleby zasadami i kationami wodoru. Uzyskane wyniki należy porównać z wartościami typowymi spotykanymi w glebach naszego kraju na podstawie dostępnej literatury.

Najczęściej **całkowitą kationową pojemność sorpcyjną** gleb określa się, dodając sumę zasad S do kwasowości hydrolitycznej H_h zgodnie z poniższym wzorem:

$$T = S + H_h \quad (1.19)$$

gdzie:

T – całkowita kationowa pojemność sorpcyjna (cmol (+)/kg gleby),

S – suma zasad (cmol (+)/kg gleby)

H_h – kwasowość hydrolityczna (cmol (+)/kg gleby).

Stopień wysycenia gleby zasadami oznacza się ze wzoru:

$$V_s = \frac{S \cdot 100}{T} \quad (1.20)$$

gdzie:

V_s – stopień wysycenia gleby zasadami (%),

T – całkowita kationowa pojemność sorpcyjna (cmol (+)/kg gleby),

S – suma zasad (cmol (+)/kg gleby).

Podobnie można obliczyć stopień wysycenia gleby danym kationem:

$$V_A = \frac{A \cdot 100}{T} \quad (1.21)$$

gdzie:

V_A – stopień wysycenia gleby danym kationem (%),

T – całkowita kationowa pojemność sorpcyjna (cmol (+)/kg gleby),

A – zawartość danego kationu (cmol (+)/kg gleby),

H_h – kwasowość hydrolityczna (cmol (+)/kg gleby).

1.6. Odczyn i właściwości buforowe gleb. Oznaczanie pH gleby w wodzie i w chlorku potasu. Oznaczanie właściwości buforowych gleby metodą Arrheniusa

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie teoretycznych wiadomości na temat odczynu gleby, jego znaczenia dla środowiska glebowego, czynników powodujących zakwaszenie, sposobów regulacji odczynu glebowego oraz właściwości buforowych gleb, a także poznanie metod oznaczania odczynu i właściwości buforowych gleby.

Zakres ćwiczenia obejmuje: oznaczenie pH próbek glebowych w wodzie i w chlorku potasu, wnioskowanie na temat odczynu badanej gleby, jej właściwości i przydatności rolniczej, oznaczenie właściwości buforowych badanej próbki gleby metodą Arrheniusa, wykreślenie odpowiednich krzywych oraz wnioskowanie na temat buforowości takiej gleby.

1.6.1. Podstawy teoretyczne

Odczyn gleby

Miarą **kwasowości czynnej** gleby jest jej odczyn. Kwasowością czynną (odczynem) nazywa się stężenie jonów wodorowych w roztworze glebowym albo standardowym roztworze ekstrakcyjnym (np. $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl). W roztworze obojętnym stężenie H^+ wynosi 10^{-7} , w roztworach gleb o wzrastającej kwasowości stężenie tych jonów rośnie stopniowo aż do $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast w roztworach gleb zasadowych stężenie H^+ spada poniżej 10^{-7} , osiągając w warunkach ekstremalnych wartość $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Ponieważ posługiwanie się ujemnym wykładnikiem jest niewygodne, powszechnie przyjęto oznaczenie stężenia jonów wodorowych symbolem pH. Jest to ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych:

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad (1.22)$$

W praktyce gleboznawczej odczyn gleb oznacza się w mieszaninie (zawiesinie) gleby z H_2O lub z elektrolitem, np. KCl, CaCl_2 itp. (tabela 1.10).

Do gleb o odczynie bardzo kwaśnym zalicza się bielice i gleby torfowisk wysokich. Gleby o odczynie kwaśnym to bielicowe, rdzawe i brunatne kwaśne, a o odczynie lekko kwaśnym to brunatne wylugowane i płowe. Do gleb o odczynie obojętnym zalicza się czarnoziemy, gleby brunatne właściwe, a o odczynie zasadowym – rędziny i gleby słone.

TABELA 1.10. Podział gleb w zależności od pH

Odczyn gleby	pH _{KCl}	pH _{H₂O}
Silnie kwaśny	<4,5	<5,0
Kwaśny	4,5–5,5	5,0–6,0
Lekko kwaśny	5,6–6,5	6,1–6,7
Obojętny	6,6–7,2	6,8–7,4
Zasadowy	>7,2	>7,4

ŹRÓDŁO: Mocek, 2015.

Odczyn gleby wywiera wpływ na **rozwój mikroorganizmów glebowych**, w szczególności na ich aktywność, a także na skład ilościowy i jakościowy ich zbiorowisk. Optymalnym zakresem pH dla promieniowców jest od 7 do 7,5. Bakterie i pierwotniaki dobrze rosną i rozwijają się przy zakresie pH 6–8, a grzyby 4–5, przy czym te ostatnie mogą się rozwijać przy pH niższym od 4. Należałoby tu zaznaczyć, że w środowisku o wysokiej koncentracji jonów wodorowych grzyby występują o wiele obficie niż bakterie czy promieniowce. W każdym przypadku nie należy tego wiązać z właściwościami grzybów, wiele z nich bowiem w czystych kulturach rozwija się na pożywkach o pH 6,5–8,5. Niektóre nawet lepiej rozwijają się przy wyższym pH niż w odczynach kwaśnych. Jednak odczyn obojętny lub lekko zasadowy z reguły sprzyja koncentracji konkurentów grzybów, przede wszystkim bakterii i promieniowców, mających znacznie bardziej ograniczony zakres pH, w którym mogą swobodnie występować.

Odczyn wpływa również na **zdolności sorpcyjne gleby**, gdyż pojemność sorpcyjna jest tym mniejsza, im większe jest stężenie jonów wodorowych, czyli im niższe jest pH.

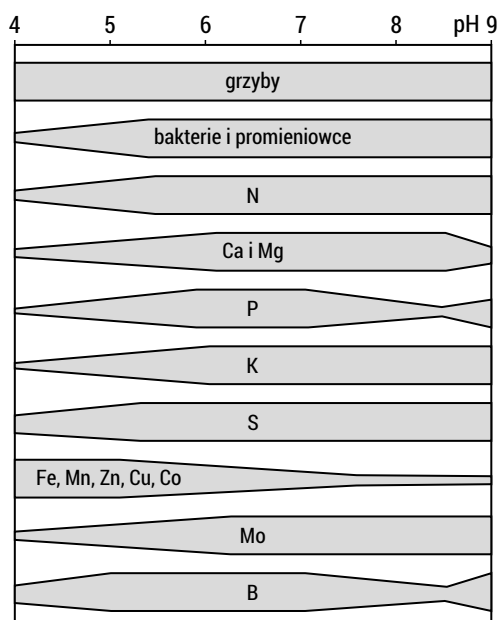
Wywiera on także wpływ na **dostępność dla roślin szeregu makro- i mikroelementów** (rys. 1.3). Azot i siarka są przyswajalne przy pH wyższym od 5,5, wapń i magnez w zakresie pH od 6,2 do 8,5, fosfor 6,2–7,0. Potas jest przyswajalny przez rośliny przy pH wyższym od 6,2, a molibden przy wyższym od 6,5. Jeśli chodzi o bor, rośliny przyswajają go w zakresie pH 6,0–8,0. Natomiast żelazo, mangan, cynk, miedź i kobalt występują w formach przyswajalnych dla roślin w glebach o odczynach kwaśnych (pH 4,0–5,0).

Odczyn gleby wywiera istotny wpływ na **przebieg i intensywność wielu procesów zachodzących w środowisku glebowym**, np. na amonifikację, która przebiega w zakresie pH 7,0–8,5, i nityfikację w zakresie 6,9–8,0. Ma też duże znaczenie w procesie humifikacji, czyli powstawaniu próchnicy i na gromadzeniu się na powierzchni gleby. Również procesy brunatnienia, ługowania, bielcowania, procesy glejowe są uzależnione od stężenia jonów wodorowych w roztworze glebowym. Odczyn wpływa na stabilizację koloidów, a także na uwalnianie i koagulację związków żelaza i glinu. Uwolnione i skoagulowane związki żelaza otaczają elementarne ziarna glebowe, co nadaje im, a w konsekwencji całym poziomom genetycznym barwę brunatną (poziom wzbogacenia B). Procesy wymywania (ługowania) nasilają się przy niskich

odczynach gleby, stąd też bielcowanie zachodzi w warunkach odczynu silnie kwaśnego. Pod wpływem roztworów o odczynie kwaśnym ulegają rozpadowi nie tylko minerały pierwotne, lecz także rozpuszczają się związki żelaza, glinu, manganu i inne. W efekcie przemieszczają się one w głąb profilu glebowego, a w jego wyższych partiach powstaje jasno popielaty poziom wymycia (E). Kationy żelaza na plus drugim stopniu utlenienia (Fe^{+2}) występujące w kwaśnych odczynach gleby nadają częściom profilu glebowego, w których występują, barwę stalowoszarą z odcieniem zielonym lub niebieskim. Intensywność tego zabarwienia jest również uzależniona od odczynu.

Optymalne pH dla większości roślin uprawnych mieści się w przedziale 6,0–7,0.

Należy zaznaczyć, że w strefie przykorzeniowej pH gleby jest niższe niż w większej odległości od korzeni. Ma to związek z sorpcją wymienną, dzięki której składniki pokarmowe (w formie jonowej) przechodzą z kompleksu sorpcyjnego do roztworu glebowego, z którego to rośliny mogą je czerpać.



RYSUNEK 1.3. Wpływ pH na przyswajalność składników pokarmowych oraz życie biologiczne gleby
 ŹRÓDŁO: Zawadzki, 1999.

Do czynników decydujących o kwaśnym odczynie gleb należą: brak składników zasadowych w skale macierzystej, przewaga opadów nad parowaniem, odprowadzanie składników zasadowych wraz z plonami, a także dostarczanie do gleb składników zakwaszających. Gleby wytworzone ze skał magmowych lub osadowych piaszczystych, ubogich w składniki zasadowe (Ca, Mg, K, Na), charakteryzują się oczywiście odczynem kwaśnym. Jednak nawet gleby wytworzone ze skał „zasadowych”, tzn. zasobnych w składniki zasadowe, w warunkach klimatu umiarkowanego wilgotnego ulegają

zakwaszeniu. Jest to spowodowane przesiąkaniem, razem z wodą opadową, roztworów o odczynie kwaśnym, które powodują rozpuszczenie i wymycie związków o charakterze zasadowym. W konsekwencji tego zjawiska również kompleks sorpcyjny zostaje stopniowo wysycany jonami wodoru i glinu, czyli wzrasta kwasowość potencjalna.

Zakwaszenie gleb odbywa się także na skutek pobierania z nich składników zasadowych wraz z plonami roślin, przy niedostatecznym nawożeniu. Chociaż trzeba przyznać, że niektóre nawozy, np. potasowe, większość azotowych, przyczyniają się do obniżenia odczynu gleb.

Gleby o odczynie kwaśnym są pozbawione węglanów. W ich kompleksie sorpcyjnym występują głównie jony wodoru i glinu. Próchnica tych gleb charakteryzuje się przewagą fulwokwasów, a ich stosunki powietrzne są z reguły wadliwe. Struktura gruzełkowa gleb o wysokim stężeniu jonów wodorowych w roztworze glebowym jest niestabilna, co jest spowodowane brakiem lepiszcza, a także destrukcyjnym działaniem próchnicy kwaśnej. W roztworach gleb kwaśnych znajdują się toksyczne dla roślin ilości glinu, żelaza i manganu. Większość składników pokarmowych staje się niedostępna dla roślin. Poważnemu ograniczeniu ulega również aktywność biologiczna bakterii i promieniowców, co wpływa na zahamowanie wielu korzystnych przemian związków azotowych, takich jak nityfikacja czy też wiązanie azotu atmosferycznego.

W miarę zmiany odczynu na obojętny (gleby intensywnie wapnowane) te niekorzystne właściwości gleb kwaśnych ulegają poprawie. Oprócz powyższych mogą niestety wystąpić inne niekorzystne zjawiska, takie jak obniżenie rozpuszczalności związków żelaza, manganu, miedzi, cynku czy fosforu, który łączy się z kationami wapnia lub też węglanem wapnia i tworzy nierozpuszczalne apatyty.

W celu utrzymania w glebie czynności biologicznych na właściwym poziomie – korzystnym dla rolnika – jej odczyn musi być regulowany. Dokonuje się tego najczęściej poprzez **wapnowanie** (rolę wapnia w glebie i znaczenie wapnowania omówiono w podrozdziale 1.7). Prawidłowe wapnowanie powinno być oparte nie tylko na znajomości pH, lecz także na znajomości składu granulometrycznego gleby (tabela 1.11). Potrzebne są też informacje na temat próchnicy. W glebach lekkich, piaszczystych wapnowanie należy poprzedzić nawożeniem obornikiem. Na glebach lekkich również trzeba stosować niskie dawki nawozu, ale za to częściej podawane. Zalecenia te spowodowane są słabą buforowością gleb lekkich.

TABELA 1.11. Ocena potrzeb wapnowania gleb

Klasa potrzeb wapnowania	pH _{KCl} gleby / dawki wapna CaO t·ha ⁻¹			
	kat. agron. bardzo lekka	kat. agron. lekka	kat. agron. średnia	kat. agron. ciężka
Konieczne	do 4,0 3,0	do 4,5 3,5	do 5,0 4,5	do 5,5 6,0
Potrzebne	4,1–4,5 2,0	4,6–5,0 2,5	5,1–5,5 3,0	5,6–6,0 3,0
Wskazane	4,6–5,0 1,0	5,1–5,5 1,5	5,6–6,0 1,7	6,1–6,5 2,0
Ograniczone	5,1–5,5 –	5,6–6,0 –	6,1–6,5 1,0	6,6–7,0 1,0
Zbędne	od 5,6 –	od 6,1 –	od 6,6 –	od 7,1 –

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

Dawki nawozów wapniowych na 1 ha można ustalać, uwzględniając kategorie agronomiczne gleb, jednak najczęściej dobiera się je na podstawie kwasowości hydrolytycznej, oznaczanej metodą Kappena.

W celu obniżenia pH, np. gdy chcemy zwalczyć parcha ziemniaczanego lub też zwiększyć przyswajalność Fe, Mn, Zn, stosuje się kompost z torfowisk wysokich, ze ściółki iglastej lub Fe₂SO₄. W celu obniżenia pH na glebach alkalicznych należy nawozić je siarką lub gipsem. Zabieg ten ma za zadanie wyprzeć węglany przez siarczany.

Buforowość gleb

Właściwości buforowe (regulujące) gleby polegają na jej zdolności do przeciwstawiania się zmianom odczynu. Wyraża się je ilością zasady lub kwasu potrzebną do spowodowania określonej zmiany pH gleby.

Buforowość wiąże się ściśle z utrzymaniem stanu równowagi pomiędzy jonami H⁺ i Al³⁺ zawartymi w kompleksie sorpcyjnym (kwasowość potencjalna) a roztworem glebowym (kwasowość czynna). Jony wodorowe występujące w glebie oddziałują jako bufor w stosunku do zmiany odczynu. Gdy w wyniku jakichś reakcji biochemicznych zwiększy się w roztworze udział jonów H⁺, natychmiast ich nadmiar zostanie zasorbowany przez koloidy glebowe, przy czym odczyn roztworu nie ulegnie większym zmianom aż do chwili nasycenia kompleksu tymi jonami. Z kolei dodanie wapnia do gleby w ilości wystarczającej do zobojętnienia roztworu wywoła przejście większej ilości jonów H⁺ do roztworu glebowego, a zmiana odczynu będzie

znikoma i nie ulegnie podwyższeniu aż do momentu zobojętnienia kwasowości potencjalnej kompleksu sorpcyjnego. Buforowe działanie jonów H^+ polega więc na tym, że gdy są one usuwane z roztworu glebowego, to następuje ich uzupełnienie z kompleksu sorpcyjnego, a gdy są wprowadzane do roztworu – przechodzą do kompleksu sorpcyjnego, przy czym w obu przypadkach odczyn roztworu glebowego nie ulega większym zmianom.

Właściwości buforowe gleb zależą od: ich pojemności sorpcyjnej, ilości i rodzaju koloidów mineralnych i organicznych oraz kationów wymiennych, zawartości węglanów, obecności związków dających zbuforowane układy, składu mechanicznego i mineralogicznego gleby. Im większą pojemność sorpcyjną wykazują koloidy glebowe, tym większą zdolnością buforowania odznacza się gleba. Z koloidów glebowych najsilniejsze działanie buforujące wykazują próchnica, montmorylonit, illit i kaolinit.

Próchnica glebowa, która funkcjonuje jako bufor wymiany jonowej, może działać buforująco również w inny sposób. Jej cząsteczki zawierają grupy funkcyjne nadające charakter słabo kwaśny. Gdy następuje obniżenie pH roztworu glebowego, zmniejsza się stopień dysocjacji owych grup. Jest to równoznaczne z wiązaniem jonów wodorowych, a więc obniża się ich stężenie w roztworze. Za proces buforowania można też traktować uwalnianie podczas mineralizacji kationów zasadowych, które neutralizują kwasy występujące w glebie.

Poszczególne gleby pod względem buforowania i właściwości buforowych mogą się znacznie różnić. Wysoka buforowość cechuje gleby węglanowe, zasobne w próchnicę oraz gleby ciężkie o odczynie zbliżonym do obojętnego, o wysokiej pojemności sorpcyjnej. Natomiast niską buforowością odznaczają się gleby piaszczyste, lekkie, o słabo wykształconym kompleksie sorpcyjnym i niskiej pojemności sorpcyjnej oraz gleby ubogie w próchnicę i części koloidalne.

Właściwości buforowe gleb mają duże znaczenie, od nich zależy np. efekt wapnowania. Jeżeli gleba odznacza się słabą zdolnością buforową (gleba piaszczysta), to nawet niewielka dawka nawozu wapniowego może wywołać znaczną zmianę jej odczynu. Gleby zaś o dużej zawartości koloidów, szczególnie organicznych, będą potrzebowały więcej nawozu wapniowego do zmiany ich pH o tę samą wartość co gleby piaszczyste. Dlatego na gleby o lekkim składzie mechanicznym należy stosować małe dawki nawozów wapniowych w formie trudno rozpuszczalnej, np. $CaCO_3$, natomiast na gleby o dużej zawartości koloidów – duże dawki nawozów wapniowych w formie energicznej, np. CaO .

1.6.2. Metodyka

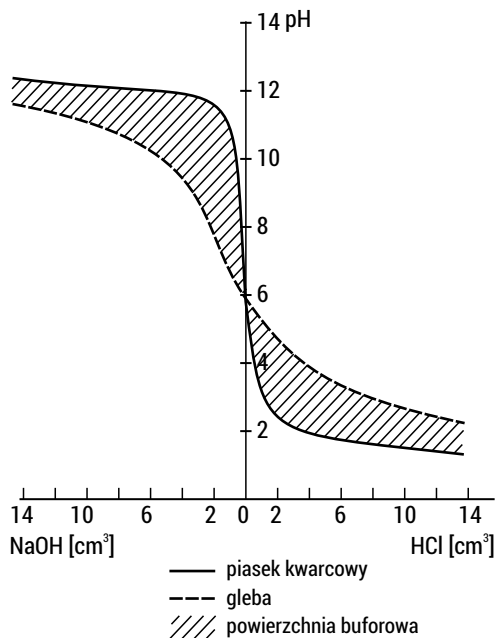
Odczyn gleb powszechnie jest oznaczany dwiema metodami – kolorymetryczną i potencjometryczną.

Metody kolorymetryczne oznaczania pH gleby polegają na użyciu barwników organicznych, zwanych wskaźnikami lub indykatorami, które zmieniają barwę przy odpowiednim pH. Przykładowo czerwień metylowa przy pH 4,2 jest czerwona, a przy pH 6,2 żółta. Dokładność tych metod jest znacznie mniejsza niż metod potencjometrycznych.

Do grupy metod kolorymetrycznych zalicza się metodę Helliga, powszechnie stosowaną do oznaczania pH w czasie prac terenowych. Pehametr Helliga składa się z płytki porcelanowej ze skalą barw i zagłębieniem na głębę oraz z indykatora, tj. odczynnika zmieniającego barwę zależnie od stężenia jonów wodorowych w roztworze glebowym. Skalę barw tworzy pięć kolorów odpowiadających następującym wartościom pH: ciemnoczerwony – 4, jasnoczerwony – 5, żółty – 6, jasnozielony – 7, ciemnozielony – 8.

Metody potencjometryczne polegają na pomiarze pH za pomocą pehametrów z elektrodami. Działają one w ten sposób, że dwie elektrody – pomiarowa i porównawcza (referencyjna) – zanurzone w roztworze wskazują, w zależności od stężenia jonów wodorowych, odpowiednią różnicę potencjałów. Pomiaru różnicy potencjału, zwanej siłą elektromotoryczną, dokonuje się potencjometrami, które oprócz skali wyrażonej w miliwoltach mają również skalę wyrażoną w jednostkach pH w zakresie 0–14 (stąd nazwa „pehametr”). Najbardziej rozpowszechnioną elektrodą do pomiaru pH jest elektroda szklana zestawiona z elektrodą kalomelową jako elektrodą porównawczą. Pomiaru pH w glebie dokonuje się w zawieszynie: gleba + woda destylowana lub gleba + elektrolit, przy czym najczęściej stosunek wagowy składników zawiesziny wynosi 1:2,5 lub 1:1. Jako elektrolit najszerze zastosowanie znalazły 1 M KCl i 0,01 M CaCl₂.

Do oznaczania właściwości buforowych gleb powszechnie wykorzystuje się **metodę Arrheniusa**. Polega ona na dodawaniu do danej ilości gleby zasady lub kwasu i pomiarze zmian odczynu gleby. Miareczkując gleby wzrastającymi ilościami 0,1 N ługu i kwasu, określa się właściwości buforowe gleb, uzyskując charakterystyczne krzywe (rys. 1.4).



RYSUNEK 1.4. Krzywe buforowe

ŹRÓDŁO: Mocek, 2015.

1.6.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczanie pH gleby – metoda kolorymetryczna (Helliga)

Wykonanie oznaczenia

- Wsypać w zagłębienie płytki szczyptę gleby i lekko ugnieść.
- Zalewać powoli glebę indykatorem aż do jej całkowitego przykrycia.
- Po kilku minutach przechylić płytkę tak, aby roztwór znalazł się w podłużnym rowku.
- Porównać zabarwienie roztworu z barwną skalą w celu określenia pH gleby.

Oznaczanie pH gleby – metoda potencjometryczna

Wykonanie oznaczenia

- Naważyc dwie próbki tej samej gleby po 10 g do zlewek o pojemności 50 cm³.
- Dodać do jednej 25 cm³ H₂O destylowanej, a do drugiej 25 cm³ 1 M KCl.
- Kilkakrotnie zamieszać otrzymane roztwory.

- Dokonać pomiaru na pehametrze: w zawieszynie gleby z H_2O – po 30 min, w zawieszynie gleby z KCl – po 60 min. Ważne jest skalibrowanie pehametru przed przystąpieniem do oznaczeń na roztworach buforowych o znanym pH.

Oznaczenie właściwości buforowych gleb – metoda Arrheniusa

Wykonanie oznaczenia

- Do dwu równoległych serii próbek lub kolbek odważyć 5 g gleby torfowej zmielonej, 20 g gleby piaszczystej i po 10 g innych gleb przesianych przez sito o δ oczek 1 mm.
- Do pierwszej serii wprowadzić biuretą kolejno 2, 4, 6, 8, 10 cm^3 0,1 N HCl.
- Do drugiej serii wprowadzić odpowiednie ilości 0,1 N NaOH.
- Wszystkie próbki dopełnić wodą do 20 cm^3 , zawartość wymieszać i pozostawić na 24 h.
- Po tym czasie oznaczyć pH roztworów w próbkach.

Prezentacja i analiza wyników

Wyniki oznaczenia pH gleby należy przedstawić w formie tabeli.

Numer próbki	pH_{KCl}	pH_{H_2O}

Na podstawie uzyskanych wyników należy wyprowadzić wniosek dotyczący odczynu badanej próbki glebowej (czy próbka ma odczyn bardzo kwaśny, kwaśny, lekko kwaśny, obojętny czy zasadowy) i wnioskować na temat właściwości przydatności rolniczej tej gleby oraz potrzeb wapnowania (na podstawie tabel 1.10–1.11).

Otrzymane w metodzie Arrheniusa wartości pH należy odłożyć na osi rzędnych, a odpowiadające tym wartościom ilości zasady lub kwasu w cm^3 na osi odciętych. W ten sposób otrzymuje się krzywą, która uwidacznia właściwości buforowe badanej gleby. Porównując uzyskaną krzywą z krzywą buforowania czystego piasku oraz z krzywymi buforowania różnych utworów glebowych podanymi w literaturze, należy wnioskować na temat właściwości buforowych badanej próbki glebowej.

1.7. Wapń i magnez w środowisku glebowym. Znaczenie węglanu wapnia. Oznaczanie zawartości węglanu wapnia za pomocą kalcyometru

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie informacji na temat roli wapnia i magnezu w środowisku glebowym, znaczenia węglanu wapnia i jego wpływu na właściwości gleb oraz metod oznaczania jego zawartości w glebie.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczenie zawartości węglanu wapnia w próbce glebowej metodą polową Nowackiego oraz za pomocą kalcyometru.

1.7.1. Podstawy teoretyczne

Przyswajalne formy pierwiastków w glebie

Nie wszystkie pierwiastki wchodzące w skład gleby mają jednakowe znaczenie w odżywianiu roślin. Wyodrębnia się kilka grup pierwiastków. Jedna z nich występuje w glebie w znacznych ilościach, ale nie ma większego znaczenia w żywieniu roślin. Do tej grupy należą krzem, glin oraz sód. Kolejną grupę stanowią pierwiastki niezbędne dla roślin, dzieli się je na makro- i mikroelementy.

Makroelementy to pierwiastki chemiczne o podstawowym znaczeniu w żywieniu organizmów żywych. Występują w glebie w dużych stężeniach i stosunkowo duże ich ilości są pobierane przez rośliny, których wzrost może ulec zahamowaniu z powodu niedoboru tych składników. Do makroelementów należą: węgiel, wodór, tlen, azot, fosfor, potas, wapń, magnez, siarka. Poza węglem, tlenem, wodorem i częściowo azotem są one pobierane z roztworu glebowego przez systemy korzeniowe roślin. Tlen, węgiel i część azotu rośliny wyższe pobierają z powietrza (za pośrednictwem bakterii korzeniowych), natomiast wodór jest pobierany z wody glebowej (roztworu glebowego). Nadmiar makroelementów na ogół nie jest szkodliwy dla roślin. Wyjątek stanowi azot. Z kolei **mikroelementy** występują w glebach w bardzo małych ilościach, ale są niezbędne przede wszystkim jako katalizatory procesów fizjologicznych. Zarówno niedobór, jak i nadmiar mikroelementów jest szkodliwy dla roślin i zwierząt. Do mikroelementów należą: mangan, cynk, miedź, bor, molibden, chlor, kobalt, jod, fluor, ołów i żelazo.

O zaspokojeniu potrzeb pokarmowych roślin w pewnej mierze decyduje zawartość poszczególnych pierwiastków w glebie. Jednak podstawowe znaczenie ma forma ich występowania – chodzi tu nie tyle o całkowitą (ogólną) zawartość danego pierwiastka w glebie, ile o jego część, która może być pobrana przez roślinę. Postać

pierwiastka, którą może ona pobrać, określana jest jako **forma przyswajalna** i z reguły stanowi niewielki procent całkowitej (ogólnej sumy wszystkich postaci) zawartości pierwiastków w glebie (tabela 1.12).

Dostępność pierwiastków dla roślin, czyli obecność form przyswajalnych, zależy od wielu czynników. Oprócz właściwości danego pierwiastka oraz cech gatunkowych i fazy wzrostu roślin zależy od odczynu gleby, wzajemnego stosunku pierwiastków w glebie, a także od dynamiki fizycznych właściwości gleb w okresie wegetacji roślin.

Składniki pokarmowe (makro- i mikroelementy) występują w glebie pod różnymi postaciami. Do najważniejszych zaliczamy substancję organiczną, minerały, związki chemiczne, jony zabsorbowane w kompleksie sorpcyjnym oraz jony w roztworze glebowym. Jedynie te ostatnie – i to wybrane ich postaci – mogą być bezpośrednio pobrane przez rośliny. Jony zasorbowane wymiennie przez kompleks sorpcyjny mogą być wykorzystane przez rośliny dopiero po sorpcji wymiennej – kiedy przejdą do roztworu glebowego. Natomiast substancja organiczna, podobnie jak minerały i związki chemiczne, stanowi materiał zapasowy składników pokarmowych, które są z nich stopniowo uwalniane. Substancja organiczna, w tym próchnica glebowa, ulega mineralizacji, natomiast minerały tworzące stałą fazę gleby wietrzeją. Z kolei związki chemiczne mogą ulec rozpuszczeniu i dzięki temu uwalniają jonowe formy pierwiastków. Podsumowując, substancja organiczna może stać się źródłem dostępnych dla roślin form składników pokarmowych po mineralizacji, minerały na skutek wietrzenia, a związki chemiczne po rozpuszczeniu.

Fizjologiczna rola wapnia

Wapń jest odpowiedzialny za usztywnianie tkanek roślinnych, ponieważ inkrustuje błony komórkowe. Zwiększa odporność roślin na porażenie przez patogeny. Wpływa na odkładanie szczawianów, regulację gospodarki wodnej roślin, a także przebieg procesów metabolicznych.

Wapń w środowisku glebowym

Zawartość wapnia w glebach waha się zwykle w granicach od 0,07% do 3,6% (2100–108 000 kg Ca/ha). Przy czym w glebach wytworzonych ze skał węglanowych zawartość ta może przekraczać górną granicę tego przedziału.

Pierwiastek też może występować w glebie w wielu formach. Rośliny pobierają wapń jedynie pod postacią dwuwartościowych kationów Ca^{2+} (tabela 1.12). Źródłem wapnia w glebie są przede wszystkim niektóre **minerały** (np. hornblenda, kalcyt, apatyt, dolomit) oraz związek chemiczny, jakim jest **węglan wapnia** (CaCO_3). Należy podkreślić, że minerały są źródłem wapnia w środowisku glebowym dopiero po wietrzeniu, w trakcie którego uwalniają kationy wapnia Ca^{2+} . Natomiast węglan wapnia staje się źródłem jonów Ca^{2+} przyswajalnych dla roślin dopiero po rozpuszczeniu. Omawiany pierwiastek może też występować w kompleksie sorpcyjnym, jako **kation**

wymienny, oraz w formie **sol**i rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w roztworze glebowym. Pewne ilości wapnia występują pod postacią **substancji organicznej**, z której dostępny staje się po mineralizacji.

TABELA 1.12. Przewidywane formy wybranych pierwiastków

Pierwiastek – makroelementy	Forma przyswajalna
Azot (N)	NO_3^- , NH_4^+
Fosfor (P)	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}
Potas (K)	K^+
Wapń (Ca)	Ca^{2+}
Magnez (Mg)	Mg^{2+}
Siarka (S)	SO_4^{2-}
Pierwiastek – mikroelementy	Forma przyswajalna
Bor (B)	BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$
Molibden (Mo)	MoO_4^{2-} , chelaty
Miedź (Cu)	Cu^{2+} , chelaty
Mangan (Mn)	Mn^{2+} , chelaty
Żelazo (Fe)	Fe^{2+} , chelaty

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie: Zawadzki, 1999; Mocek, 2015.

Wapń w profilu glebowym rozmieszczony jest **nierównomiernie**, przemieszcza się w niższe partie profilu. Wynika to stąd, że w glebach naszej strefy klimatycznej CaCO_3 reaguje z H_2CO_3 , dając rozpuszczalny w wodzie dwuwęglan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Związek ten ulega wymywaniu do głębszych poziomów glebowych, toteż większość naszych gleb jest bardzo uboga w ten składnik. Największe jego ilości występują w skale macierzystej, np. pod postacią konkrecji. Może też nastąpić wtórne nagromadzenie się związków wapnia (jego soli) w poziomie wzbogacenia B.

Znaczenie wapnia w glebie polega głównie na jego wpływie na kwasowość czynną. Wapń podnosi pH (obniża kwasowość). Ponadto ma znaczenie strukturotwórcze, powodując koagulację koloidów glebowych, sprzyja tworzeniu się struktury gruzełkowatej. Gleby ciężkie po wapnowaniu stają się pulchniejsze i bardziej przewiewne, a w glebach lekkich zjawisko to wpływa na zgrużlenie, szczególnie przy obecności próchnicy. Oddziałuje również na szereg właściwości fizycznych gleby, poprawiając jej stosunki powietrzno-wodne. Wapń pośrednio, regulując odczyn gleby, zwiększa przyswajalność molibdenu, a obniża przyswajalność żelaza, glinu, boru i manganu. Korzystnie wpływa na organizmy glebowe, a pośrednio też na wiązanie azotu atmosferycznego – poprzez korzystny wpływ na bakterie korzeniowe. Stymuluje także proces humifikacji.

Węglan wapnia w glebie i jego znaczenie

Węglan wapnia (CaCO_3) występuje w glebie bądź w postaci okruchów kalcytu, wapieni, opoki, margli, bądź jako osad strącony wskutek procesu karbonatyzacji z wody krążącej w glebie. Tworzy też kongrecje glebowe.

Rozmieszczenie węglanu wapnia w profilu glebowym jest odbiciem stosunków klimatycznych kształtujących gleby. W glebach klimatu suchego CaCO_3 zwykle gromadzi się w powierzchniowych częściach profilu glebowego. Natomiast im wilgotniejszy staje się klimat, tym bardziej maleje ilość wapnia w częściach wierzchnich. W większości polskich gleb (poza rędzinami) węglan wapnia w poziomach wierzchnich i podpowierzchniowych na ogół nie występuje. Można go natomiast spotkać w skale macierzystej. Wiąże się to z wypłukaniem tego składnika do głębszych poziomów (najczęściej na głębokość 80–120 cm w profilu) lub poza profil. Stopień wyługowania z gleb węglanu wapnia uzależniony jest od intensywności przesiąkania wody opadowej przez profil, zawartości w niej bezwodnika kwasu węglowego i innych kwasów mineralnych oraz organicznych (głównie kwasów próchnicznych) rozpuszczających węglany. Węglan wapnia jest stosunkowo trudno rozpuszczalny w czystej wodzie, w warunkach naturalnych zaś pochłania CO_2 i powstaje nietrwały H_2CO_3 , pod którego wpływem tworzy się rozpuszczalny $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Właśnie pod postacią kwaśnego węglanu wapnia składnik ten przemieszcza się w profilu glebowym. Migruje do głębszych poziomów glebowych i tam powtórnie się wytrąca, tworząc kongrecje glebowe czy też formy niekongrecyjne – plamy, zacieki.

Odwapnienie gleb (wypłukiwanie węglanu wapnia) wiąże się także z charakterem skały macierzystej. W glebach wytworzonych z utworów lekkich, piaszczystych węglanu wapnia w zasadzie się nie obserwuje. Z kolei w glebach cięższych, powstałych z glin czy z utworów ilastych, zwykle jest spotykany w skale macierzystej. Wynika to stąd, że woda będąca przyczyną wymywania węglanu wapnia w utworach lekkich przenika przez profil glebowy ze znaczną prędkością. Natomiast w glebach cięższych ruch wody jest wolniejszy, dlatego wymywanie składników jest też wolniejsze. Z zajmujących większe powierzchnie utworów polodowcowych bogatych w CaCO_3 należy wymienić gliny i lessy. Jednak najwięcej CaCO_3 zawierają skały wapienne, takie jak kreda, margle itp.

Znaczenie węglanu wapnia w glebie wynika z jego wpływu na wiele właściwości chemicznych i fizycznych gleby. Przede wszystkim przeciwdziała jej zakwaszeniu. Gleby zawierające nawet niewielkie ilości tego składnika mają odczyn zbliżony do obojętnego. Związek ten tworzy z kwasem węglowym występującym w roztworze glebowym roztwór buforowy, który przeciwstawia się nagłym zmianom odczynu gleby. Innymi słowy węglan wapnia ma wpływ na właściwości buforowe gleb – im jest go więcej, tym wolniej gleba reaguje na zmiany pH, czyli ma wyższe właściwości buforowe. Ponadto obecność CaCO_3 wzbogaca roztwór glebowy i kompleks sorpcyjny w przyswajalne dla roślin kationy Ca^{2+} . Dzięki ich koagulującemu działaniu węglan wapnia sprzyja tworzeniu agregatów glebowych, czyli działa na glebę strukturotwórczo. Utrwala też strukturę gruzełkową, agregaty są bardziej odporne na działanie

czynników destrukcyjnych. Związek ten zwiększa również przepuszczalność w glebach ciężkich (wpływa na wzrost ich pulchności) i zmniejsza ją w glebach lekkich (powoduje wzrost ich związłości). Węglan wapnia, regulując kwasowość czynną, pośrednio wpływa na rozkład próchnicy oraz zwiększa aktywność mikroorganizmów glebowych, sprawiając, że gleba jest bardziej czynna.

Nie wszystkie postacie węglanu wapnia znajdujące się w glebie mają jednakową wartość glebotwórczą. Największy wpływ na chemizm gleby ma obecność świeżo strąconego węglanu wapnia (precypitatu), inkrustującego ja w sieci przestworów glebowych, widocznych jako plamki, niteczki, pseudogrzybnie rozsiane w całej jej miąższości. Gleby zawierające nawet 0,1% precypitatu nie reagują na wapnowanie, podczas gdy inne, nawet rędziny, zawierające bardzo znaczne ilości węglanu wapnia pod postacią dużych otoczków lub okruchów wapieni, reagują na wapnowanie.

Fizjologiczna rola magnezu

Magnez jest podstawowym składnikiem chlorofilu nadającego zielone zabarwienie roślinom i warunkującego proces fotosyntezy. W przypadku niedoboru magnezu liście roślin stają się chlorotyczne (ulegają odbarwieniu), a plon się zmniejsza. Pierwiastek ten przyczynia się do uaktywniania wielu enzymów. Kation magnezu zmniejsza stopień uwilgotnienia wielu koloidów plazmy.

Magnez w środowisku glebowym

Do najważniejszych postaci magnezu w środowisku glebowym należą **minerały** (np. serpentyn, hornblenda, augit, oliwin, minerały ilaste, dolomit) oraz **kationy Mg^{2+}** zabsorbowane wymiennie w kompleksie sorpcyjnym, a także obecne w roztworze glebowym. Dwuwartościowy kation magnezu (Mg^{2+}) jest przyswajalną formą tego pierwiastka przez rośliny (tabela 1.12). Magnez może również występować pod postacią związków chemicznych (np. $MgCO_3$) oraz związków organicznych, z których dostępny staje się po ich mineralizacji.

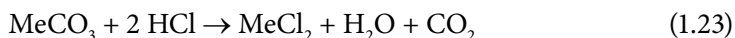
Magnez, podobnie jak wapń, w profilu glebowym rozmieszczony jest nierównomiernie. Jest łatwo wymywany, dlatego jest go więcej w niższych częściach profilu glebowego.

Znaczenie magnezu w środowisku glebowym jest zbliżone do znaczenia wapnia. Przede wszystkim zmniejsza kwasowość gleby. Powoduje też koagulację koloidów glebowych, dzięki czemu pozytywnie wpływa na strukturę gleby. Jej agregaty strukturalne pod wpływem Mg^{2+} stają się bardziej trwałe. Magnez, działając strukturotwórczo, poprawia podstawowe właściwości fizyczne gleb – zwiększa związłość gleb lekkich oraz pulchność gleb ciężkich. Tym samym poprawia stosunki powietrzno-wodne gleby.

1.7.2. Metodyka

Metody oznaczania zawartości węglanu wapnia w glebie

Oznaczanie węglanów występujących w glebach jest oparte na reakcji węglanu z kwasem, najczęściej solnym, i określeniu ilości wydzielającego się CO₂:



gdzie Me – dowolny kation.

Metody pomiaru ze względu na sposób oznaczenia ilości CO₂ można podzielić na dwie grupy – wagowe i objętościowe. W **metodach wagowych** najczęściej absorbuje się wydzielający się CO₂ w U-kształtnych rurkach z wapnem sodowym (metoda Freseniusa–Classena) lub w aparatach z roztworem KOH. Z przyrostu masy oblicza się ilość CO₂, a stąd zawartość CaCO₃. Metody te znajdują zastosowanie w przypadku analiz ścisłych, gdy zachodzi podejrzenie, że w badanych próbkach występują siarczki, które również reagują z kwasem solnym, dając gazowy siarkowodór, który jest sorbowany w U-rurkach.

Metody objętościowe są szybsze od wagowych, ale jednocześnie mniej dokładne. Zawartość CaCO₃ oblicza się w nich z objętości wydzielonego CO₂. W praktyce laboratoryjnej najczęściej stosowana jest metoda Scheiblera lub bazująca na niej metoda z wykorzystaniem kalkymetru.

Aparat Scheiblera składa się ze słoika na próbkę glebową, z umocowanym w jego korku zbiorniczkiem na kwas z dwoma otworami (wylew kwasu i doprowadzenie powietrza do zbiorniczka) oraz z dwu połączonych ze sobą rur, z których jedna jest skalibrowana w jednostkach objętościowych od 0 do 200 cm³ i łączy się ze zbiornikiem wypełnionym roztworem nieabsorbującym CO₂, czyli nasyconym roztworem NaCl, 2-procentowym CaCl₂ lub CuSO₄. Zbiornik jest ruchomy, co pozwala dowolnie ustalać poziom płynu w skalibrowanej rurze. Ilość gleby potrzebnej do oznaczenia zależy od zawartości CaCO₃. Przed właściwym pomiarem należy więc przeprowadzić próbę wstępną na zawartość węglanów w glebie. Odważoną próbkę gleby wysypuje się do słoika. Do naczynka na kwas umocowanego w korku słoika wlewa się pipetą 10-procentowy roztwór HCl, tak aby jego poziom sięgał kilka mm poniżej otworu naczynka, a następnie szczelnie zaciska się korek. Poziom płynu w skalibrowanej rurze doprowadza się do podziałki zerowej, po czym podłącza się słoik z glebą i kwasem solnym. Następnie przechyla się go tak, aby kwas wylał się przez otwór na glebę. Wydzielający się CO₂ wypiera płyn ze skalibrowanej rury. Obniżając zbiornik z płynem, utrzymuje się równy poziom w rurze i zbiorniku. Gdy burzenie ustaje, odczytuje się objętość wydzielonego CO₂. Otrzymaną objętość należy sprowadzić do ciśnienia 1013 hPa i temperatury 0°C. Z objętości wydzielonego CO₂ oblicza się procentową zawartość węglanów.

Oznaczanie węglanu wapnia za pomocą **kalcymetru** jest metodą objętościową, a więc polega na określeniu ilości CO₂ uwalnianego podczas reakcji węglanu wapnia zawartego w próbce glebowej z kwasem solnym. Metoda ta opiera się na metodzie Scheiblera. Kalcymetr zbudowany jest z wypełnionej wodą, wyskalowanej biurety, która połączona jest z kolbką i zbiorniczkiem wyrównawczym. Woda znajdująca się w biurecie jest nasycona dwutlenkiem węgla, aby uniknąć jego strat podczas oznaczania. Podczas reakcji zachodzącej w kolbce uwalniany jest CO₂, który wypiera wodę z biurety do zbiorniczka. Przesuwając zbiorniczek, wyrównuje się poziom wody w biurecie i zbiorniczku (nie należy dopuszczać, aby różnica poziomów była wyższa niż 3 ml). Po zakończeniu reakcji ilość wydzielonego CO₂ odczytuje się z biurety.

Zawartość węglanów można również oznaczać **metodą miareczkową**. Polega ona na zmiareczkowaniu nadmiaru kwasu solnego pozostałego po dodaniu 25 cm³ HCl do badanej próbki. Nadmiar kwasu miareczkuje się 0,2 M roztworem NaOH wobec metyloranżu jako wskaźnika.

Do oznaczenia jakościowego (np. w warunkach polowych) można się posłużyć **metodą Nowackiego**. Może być ona stosowana jako wstępna analiza ułatwiająca dobór odpowiedniej wielkości naważki do analiz ilościowych.

1.7.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczanie zawartości węglanu wapnia metodą polową

Wykonanie oznaczenia

- Do parowniczkę wsypać kilka gramów gleby.
- Dodać kilka kropel kwasu solnego o rozcieńczeniu 1:1.
- Ustalić zawartość CaCO₃ poprzez stwierdzenie burzenia gleby z kwasem lub jego brak oraz ocenę intensywności i długotrwałości burzenia zgodnie z poniższą tabelą:

Intensywność i długotrwałość burzenia	Zawartość CaCO ₃ [%]
Nie ma burzenia	<1
Burzenie jest słabe i krótkotrwałe	1–2
Burzenie jest wyraźne, ale krótkotrwałe	3–4
Burzenie jest silne i długotrwałe	>5

Oznaczanie zawartości węglanu wapnia w próbce glebowej za pomocą kalkymetru

Wykonanie oznaczenia

- Określić ilość badanej próbki na podstawie intensywności burzenia po polaniu jej kwasem solnym. W tym celu należy na szkiełko zegarkowe przenieść około 2,5 g badanej próbki i dodać około 1 ml 4 M HCl. Wielkość próbki określić, posługując się poniższą tabelą:

Intensywność burzenia	Zawartość CaCO ₃ [%]	Wielkość próbki [g]
Brak albo słabe	<2	10
Wyraźne, ale krótkie	2–10	5
Silne i długie	10–20	2,5
Bardzo silne i bardzo długie	>20	<1

- Odważyć odpowiednią ilość próbki z dokładnością 1 mg i przenieść ją do kolby Erlenmeyera.
- Do kolby dodać 20 ml wody.
- Do naczynka przeznaczonego na kwas przenieść około 7 ml kwasu solnego.
- Włożyć ostrożnie naczynko do kolby, uważając, aby kwas przedwcześnie nie wylał się na glebę.
- Zamknąć kolbę korkiem.
- Przekręcić zawór w pozycję „measuring”.
- Przechylić kolbę tak, aby kwas wypłynął z naczynka na badaną glebę i zapoczątkował reakcję.
- Wydzielający się gaz będzie obniżał poziom płynu w biurecie i będzie podnosił poziom płynu w naczynku wyrównującym, dlatego należy je przesuwać tak, aby wyrównać poziomy wody w biurecie i naczynku (nie należy dopuszczать, aby różnica poziomów przekroczyła 3 ml).
- W sytuacji, gdy poziom wody w biurecie szybko przekroczy ustaloną doświadczalnie wartość V_2 , należy przerwać oznaczenie i powtórzyć z mniejszą naważką gleby.
- W sytuacji, gdy poziom wody w biurecie będzie dużo mniejszy od wartości V_2 , należy przerwać oznaczenie i powtórzyć z większą naważką gleby.
- Co jakiś czas należy potrząsać kolbą w celu kontynuowania reakcji.
- Reakcja zakończy się (nie będzie oznak burzenia) po około godzinie.
- Po zakończeniu reakcji należy wyrównać poziomy wody w biurecie i w naczynku wyrównującym i odczytać objętość wydzielonego CO₂.

Obliczenia

Zawartość węglanów uzyskaną podczas oznaczania przy użyciu kalkymetru należy obliczyć zgodnie ze wzorem:

$$\phi(\text{CaCO}_3) = 1000 \cdot \frac{m_2 \cdot (V_1 - V_3)}{m_1 \cdot (V_2 - V_3)} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (1.24)$$

gdzie:

$\phi(\text{CaCO}_3)$ – zawartość węglanów wyrażona jako równoważna zawartość węglanu wapnia (g/kg),

m_1 – masa badanej próbki (g),

m_2 – średnia masa węglanu wapnia użyta do kalibracji (g),

V_1 – objętość CO_2 wytworzona przez badaną próbkę (cm^3),

V_2 – średnia objętość CO_2 wytworzona podczas kalibracji z użyciem czystego węglanu wapnia (cm^3),

V_3 – średnia zmiana objętości w „ślepych” próbach (może być wartość ujemna) (cm^3),

w – wilgotność gleby oznaczona metodą wagowo-suszarkową (% wag.).

Prezentacja i analiza wyników

Wyniki oznaczenia zawartości węglanów metodą polową należy przedstawić w formie tabeli.

Numer próbki	Ocena intensywności burzenia	Zawartość CaCO_3 [%]

Wyniki oznaczenia zawartości węglanów przy użyciu kalkymetru należy przedstawić w formie tabeli.

Numer próbki	m_1 [g]	m_2 [g]	V_1 [cm^3]	V_2 [cm^3]	V_3 [cm^3]	w [%]	$\phi(\text{CaCO}_3)$ [g/kg]	$\phi(\text{CaCO}_3)$ [%]

Wyniki zawartości węglanu wapnia uzyskane dwiema metodami należy ze sobą porównać, a następnie scharakteryzować badaną glebę pod kątem zawartości węglanu wapnia.

1.8. Przystawialne formy pierwiastków w glebie. Fosfor w środowisku glebowym. Oznaczanie przystawialnych form fosforu metodą Egnera–Riehma

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie informacji na temat przystawialnych form pierwiastków w glebie, zawartości i przemian fosforu w glebie, a także metod oznaczania jego form przystawialnych.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczenie ilości przystawialnego fosforu metodą Egnera–Riehma.

1.8.1. Podstawy teoretyczne

Fizjologiczna rola fosforu

Fosfor, podobnie jak azot, ma ogromny wpływ na wzrost i rozwój roślin. Niedostatek tego pierwiastka jest podwójnie szkodliwy, ponieważ oddziałuje on również na pobieranie innych składników pokarmowych przez rośliny. Fosfor bierze udział w wielu procesach zachodzących w roślinie i korzystnie wpływa na podziały komórkowe, tworzenie się tłuszczów i białek w komórkach, kwitnienie i owocowanie, łącznie z powstawaniem nasion. Uczestniczy w procesach dojrzewania roślin, rozwoju korzeni, szczególnie bocznych i przybyszowych, ma też wpływ na sztywność słomy zbóż, co zapobiega jej wyleganiu. Generalnie można stwierdzić, że fosfor wpływa na jakość plonów roślin, w tym pastewnych i warzyw. Odgrywa również rolę w kształtowaniu się odporności roślin na pewne choroby.

Fosfor w środowisku glebowym

Źródła fosforu glebowego to rodzime związki fosforowe, zarówno organiczne, jak i nieorganiczne, występujące naturalnie w glebie, resztki poźniwne oraz nawozy mineralne i organiczne.

Zawartość fosforu ogólnego w glebach Polski waha się w szerokich granicach 0,01–0,2%. W warstwie ornej gleb uprawnych znajduje się najczęściej 0,01–0,08% fosforu. W wierzchniej (0–10 cm) warstwie gleb użytków zielonych jego zawartość jest na ogół większa i wynosi około 0,1–0,2%.

Fosfor występuje w glebie pod postacią związków nieorganicznych i organicznych. Mówiąc o tych pierwszych, mamy na myśli związki zawierające **wapń** (np. fosforany wapniowe) lub żelazo i glin (np. wawelit, strengit). Proste związki fosforu z wapniem, jak **fosforany jedno-** i **dwuwapniowe** (źródło jonów H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), są łatwo rozpuszczalne i dlatego fosfor w nich zawarty jest dostępny dla roślin. Jednak z wyjątkiem świeżo nawożonych gleb związki te występują w środowisku glebowym w niezmiernie małych ilościach. Wynika to stąd, że łatwo przekształcają się w związki trudno rozpuszczalne.

Organiczne związki fosforu, pomimo że w niektórych przypadkach stanowią więcej niż połowę ogólnej zawartości fosforu, są mało poznane. Do podstawowych należą: **fityna** i jej pochodne, **kwasy nukleinowe** i **fosfolipidy**.

Jednym z głównych czynników wpływających na przyswajalność nieorganicznych związków fosforu jest pH. Maksimum przyswajalności osiągane jest przy pH gleby 6–7. Należy jednak podkreślić, że i w tych granicach pH przyswajalność fosforu jest niska, a dodane rozpuszczalne fosforany szybko ulegają uwstecznieniu (przechodzą w nierozpuszczalne fosforany wapnia).

Oprócz pH na przyswajalność fosforu nieorganicznego wpływ mają także **mikroorganizmy** i **zawartość substancji organicznej**. Szybki rozkład tej ostatniej i związany z tym burzliwy rozwój mikroorganizmów powoduje chwilowe wiązanie fosforu w ich organizmach. Fityna i kwasy nukleinowe mogą stanowić źródło fosforu dla roślin. Fityna absorbowana jest bezpośrednio. Natomiast kwasy nukleinowe prawdopodobnie są rozszczepiane przez enzymy na powierzchni korzeni i fosfor pobierany jest w formie organicznej i nieorganicznej.

Jedynymi sposobami pozwalającymi na częściową kontrolę przyswajalności fosforu są **odpowiednie umieszczanie nawozu w glebie** i **zachowanie substancji organicznej**. Aby zapobiec szybkim reakcjom między glebą a nawozami fosforowymi, wysiewane są one zwykle rzędowo. Ponadto nawozy fosforowe są najczęściej granulowane, dla zmniejszenia powierzchni ich kontaktu z glebą. Zwiększone wykorzystanie fosforu wysiewanego razem z obornikiem świadczy o wyraźnym wpływie substancji organicznej na przyswajanie tego pierwiastka.

1.8.2. Metodyka

Metody oznaczania zawartości przyswajalnych form składników pokarmowych

Istnieje wiele metod do określania zawartości przyswajalnych form składników pokarmowych w glebach. Można je podzielić na dwie główne grupy:

- testy biologiczne z wykorzystaniem roślin niższych lub wyższych,
- testy chemiczne i fizykochemiczne, czyli tzw. analiza gleby.

U podstaw **testów biologicznych** leży założenie, że masa rośliny lub ilość pobranego przez nią składnika jest proporcjonalna (a niekiedy równa) do ilości tego składnika znajdującego się w glebie w formie przyswajalnej. W obrębie testów biologicznych wyróżnia się metody: mikrobiologiczne, wegetacyjno-laboratoryjne (doświadczenia wazonowe) oraz wegetacyjne.

Do klasycznych **metod mikrobiologicznych** należą te z wykorzystaniem mikroskopijnych grzybów *Aspergillus niger* oraz *Cunninghamella elegans*. W obydwu metodach sporządza się pożywkę zawierającą wszystkie niezbędne dla grzybów składniki mineralne, z wyjątkiem jednego, badanego składnika. Jedynym źródłem tego składnika jest nasycona pożywką gleba. Szczepi się ją zarodnikami *Aspergillus* lub *Cunninghamella* i po określonym czasie inkubacji oznacza się masę grzybni bądź mierzy jej średnicę. Przyrost masy (średnicy) jest proporcjonalny do zawartości badanego składnika pokarmowego w glebie, a więc do jej zasobności w ten składnik. Oczywiście należy mieć materiał porównawczy, czyli kolonię badanego grzyba rozwijającą się w tym samym czasie i w takich samych warunkach, ale na pożywce zasobnej we wszystkie składniki pokarmowe.

Doświadczenia wazonowe prowadzone są w wazonach, które mieszczą od kilkuset gramów do kilkunastu kilogramów gleby. Doświadczenia te służą do porównywania różnych nawozów oraz do określania wartości rezerw składników pokarmowych nagromadzonych w glebie w wyniku wieloletniego nawożenia. Na podstawie wyników doświadczeń wazonowych można także dokonywać wyboru, a niekiedy przeprowadzać kalibrację testów chemicznych i fizykochemicznych.

Ścisłe **doświadczenia polowe** są najdokładniejszą, jakkolwiek pracochłonną i drogą metodą określania zasobności gleb. Jest to również metoda czasochłonna, ponieważ należy wyeliminować wpływ warunków pogodowych na wzrost roślin. W tym celu badania powinny trwać kilka sezonów wegetacyjnych. Doświadczenia polowe mogą mieć charakter jedno- lub wieloczynnikowy, w zależności od liczby badanych składników (najczęściej bada się trzy składniki: azot, fosfor i potas). W doświadczeniach wieloczynnikowych najbardziej interesująca jest ocena współdziałań poszczególnych składników nawozowych, opierająca się na ich antagonizmie lub synergizmie. Doświadczenia polowe wykorzystywane są również do kalibracji testów glebowych i roślinnych oraz ustalania potrzeb nawozowych roślin.

Metody (testy) chemiczne obejmują badanie chemizmu roślin, gleby i roztworów glebowych. Polegają na oznaczaniu ilości składników pokarmowych wyekstrahowanych przy użyciu określonych odczynników chemicznych. Główną zaletą tych metod jest szybkość ich wykonania, co umożliwia otrzymanie wyników w ciągu kilku dni od momentu pobrania próbki z pola. Przy praktycznym wykorzystaniu wyników do celów nawozowych należy zdawać sobie sprawę z wad metod chemicznych, które wynikają z następujących kwestii:

- Nie ma takiego odczynnika chemicznego, który ekstrahowałby składniki pokarmowe z gleby w taki sam sposób jak korzenie roślin.

- Zdolność pobierania składników przez korzenie zależy nie tylko od ich ilości w glebie, lecz także od gatunku rośliny, okresu wegetacji i wielu różnych czynników glebowych.
- Metody chemiczne nie pozwalają na określenie tej ilości składnika, która z oznaczonego zapasu form przyswajalnych może być pobrana w ciągu okresu wegetacyjnego przez rośliny.

TABELA 1.13. Ocena zawartości fosforu w glebach mineralnych metodą Egnera–Riehma

Klasa zawartości	Zawartość	mg P ₂ O ₅ /100 g gleby
V	bardzo niska	do 5
IV	niska	5,1–10,0
III	średnia	10,1–15,0
II	wysoka	15,1–20,0
I	bardzo wysoka	od 20,0

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

Otrzymywana w trakcie prowadzonych analiz zawartość przyswajalnych form składników pokarmowych w glebie zależy od siły ekstrakcyjnej zastosowanego w danej metodzie odczynnika. Stąd też wyniki uzyskane różnymi metodami nie są porównywalne. Stopień zasobności (klasy zasobności) gleby w przyswajalne dla roślin składniki pokarmowe określa się na podstawie tzw. liczb granicznych, określonych dla danej metody chemicznej. Liczby te przedstawiają przedziały zawartości przyswajalnych składników oznaczonych daną metodą, na podstawie których określa się klasę zasobności gleby: III – niska (zła), II – średnia, I – wysoka (dobra).

Oznaczanie przyswajalnych form fosforu

Do oznaczania przyswajalnych form fosforu (a także potasu) powszechnie stosuje się **metodę Egnera–Riehma**. Polega ona na wyekstrahowaniu związków fosforu i potasu z gleby za pomocą zakwaszonego kwasem solnym mleczanu wapnia (CH₃·CHOH·COO)₂Ca. Używany do ekstrakcji roztwór jest 0,04 N wobec mleczanu wapnia oraz 0,02 N wobec kwasu solnego. Jego pH wynosi 3,6. Jest on dobrze zbuforowany zarówno w stosunku do jonów wodorowych, jak i jonów wapniowych – dwu czynników wpływających w istotnym stopniu na rozpuszczalność zwłaszcza związków fosforu w glebie. Z powodu dużej zawartości jonów Ca²⁺ i H⁺ z kompleksu sorpcyjnego zostaje wyparty wymienny kation K⁺. Obecność wapnia powoduje tylko nieznaczne rozpuszczenie się związków próchnicznych, dzięki czemu otrzymuje się

przesącz słabo zabarwiony lub w ogóle bezbarwny, nadający się do oznaczeń kolorymetrycznych. Zasadniczą właściwością tego odczynnika jest zdolność przeprowadzania do roztworu takich ilości związków fosforu i potasu, jakie mogą być pobrane przez rośliny.

W przesączu glebowym fosfor oznacza się kolorymetrycznie. Polega to na pomiarze intensywności zabarwienia błękitu fosfomolibdenowego – związku kompleksowego, który tworzą jony ortofosforanowe w środowisku kwaśnym w obecności chlorku cynawego (SnCl_2) jako reduktora i fotoreksu (metoda molibdenowa). Intensywność tego zabarwienia zależy od ilości jonów fosforowych. Fotoreks spełnia funkcję utrwalacza otrzymanego zabarwienia. Przy braku utrwalacza zabarwienie bardzo szybko znika z powodu zbyt kwaśnego środowiska.

1.8.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczenie przyswajalnych form fosforu metodą Egnera–Riehma

Wykonanie ekstrakcji fosforu i potasu z gleby

- Odważyć 5 g suchej gleby do butelki lub bidonu o pojemności około 500 cm^3 .
- Dodać 250 cm^3 roztworu mleczanu wapnia z kwasem solnym do ekstrakcji (stężenie $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w odniesieniu do mleczanu wapnia, stężenie $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w stosunku do HCl).
- Mieszać przez 90 min na mieszadle obrotowym (około 40 obr/min).
- Przesączyć przez sączek, odrzucić pierwsze $20\text{--}30 \text{ cm}^3$ przesączu (należy stosować sączki bezfosforowe i bezpotasowe).

Wykonanie oznaczenia

- Pobrać 25 cm^3 przesączu glebowego do próbki Egnera.
- Dodać 2 cm^3 mieszaniny molibdenianu z fotoreksem – stosunek 1:1; roztwór molibdenianu amonu o stężeniu 3,75% i roztwór fotoreksu (2 g metolu, 10 g bezwodnego siarczanu (IV) sodu i 300 g disiarczanu (IV) sodu rozpuszczone w 1 dm^3 wody, a następnie rozcieńczone wodą w stosunku 3:5).
- Dodać 1 cm^3 roztworu chlorku cynawego o stężeniu 0,35% i ponownie wymieszać.
- Pozostawić próbki w ciemnym miejscu.
- Zmierzyć intensywność niebieskiego zabarwienia na kolorymetrze przy długości fali 660 nm (najwcześniej po 30 min, najpóźniej po 6 h).
- Przygotować równoległe w taki sam sposób (i odczytać na kolorymetrze) odpowiednie roztwory wzorcowe.
- Odczytać zawartość fosforu w badanej próbce (w 25 cm^3 przesączu) z krzywej wykreślonej na podstawie pomiarów roztworów wzorcowych.

Obliczenia

Zawartość fosforu wyraża się najczęściej w $\text{mg P}_2\text{O}_5/100 \text{ g}$ gleby:

$$\text{mgP}_2\text{O}_5 / 100 \text{ g} = \frac{a \cdot 100}{s} \quad (1.25)$$

gdzie:

a – miligramy P_2O_5 w 25 cm^3 przesącza,

s – masa gleby (g) odpowiadająca 25 cm^3 przesącza (w podanej procedurze 25 cm^3 przesącza odpowiada 0,5 g gleby).

Prezentacja i analiza wyników

Na podstawie wyników analizy należy określić klasę zasobności gleby, którą bierze się pod uwagę przy ustalaniu dawek nawozów mineralnych. Do oceny klasy zasobności służą tzw. liczby graniczne przedstawione w tabeli 1.13.

Ponadto należy obliczyć masę w kg przyswajalnego fosforu, jaka znajduje się w warstwie ornej badanej gleby na powierzchni 1 ha, przyjmując, że 20-centymetrowa warstwa orna typowej gleby o powierzchni 1 ha waży 3 000 000 kg.

Wyniki prowadzonych badań należy przedstawić w tabeli.

Numer próbki	Zawartość fosforu przyswajalnego $\text{mg P}_2\text{O}_5/100 \text{ g}$ gleby	Klasa zasobności w fosfor	Ilość fosforu przyswajalnego w warstwie ornej $\text{kg P}_2\text{O}_5/\text{ha}$

We wnioskach należy scharakteryzować badaną próbkę glebową pod kątem zasobności w przyswajalne formy fosforu na podstawie literatury. Następnie zaś podjąć próbę określenia jej przydatności dla celów rolniczych.

1.9. Potas w środowisku glebowym. Oznaczanie przyswajalnych form potasu metodą Egnera–Riehma

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie wiedzy na temat zawartości i przemian potasu w glebie, a także metod oznaczania jego form przyswajalnych.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczenie ilości przyswajalnego potasu metodą Egnera–Riehma.

1.9.1. Podstawy teoretyczne

Fizjologiczna rola potasu

Potas, w odróżnieniu od azotu i fosforu, nie wchodzi w skład podstawowych substancji organicznych roślin. Mimo to spełnia istotną funkcję w tak ważnych procesach, jak fotosynteza, oddychanie czy regulacja uwodnienia tkanek. Przeciwdziała przeazotowaniu powodującemu wyleganie zbóż. Zapobiega przyspieszonemu dojrzewaniu roślin powodowanemu przez fosfor. Ma duże znaczenie przy wykształcaniu się ziarna zbóż. Niedobór potasu objawia się u roślin początkowo żółknięciem brzegów blaszek liściowych, pojawieniem się plam na blaszkach, a w konsekwencji uschnięciem liści. Nadmiar potasu w glebie nie jest szkodliwy dla roślin. Mogą one go pobierać nawet w większych ilościach, niż potrzebują, jest to tzw. konsumpcja luksusowa.

Potas w środowisku glebowym

Potas zmniejsza kwasowość gleby, powoduje też peptyzację koloidów glebowych, pogarszając w ten sposób fizyczne właściwości gleb.

Niemal cały potas znajdujący się w glebie występuje w jej mineralnych frakcjach. Głównymi **źródłami** potasu są ortoklasy i miki oraz minerały ilaste (najwięcej potasu zawiera illit). Innymi zaś resztki roślinne i zwierzęce, nawozy mineralne oraz obornik.

Ogólna **zawartość** potasu w wierzchniej warstwie gleby wynosi od 0,01% (w torfach) do 2% (w madach ciężkich). W glebach mineralnych jego ilość rośnie wraz ze wzrostem zawartości części spławialnych (iłowych).

Wyróżnia się trzy formy potasu w glebie: stosunkowo nieprzyswajalne (krzemiany i glinokrzemiany), trudno przyswajalne – występują w formie jonowej K^+ w przestrzeniach międzypakietowych minerałów ilastych (illit, montmorylonit) oraz łatwo przyswajalne. Rośliny pobierają potas w postaci jonów K^+ . Występują one w roztworze glebowym, są też zasorbowane na powierzchni mineralnych koloidów glebowych. Łatwo przyswajalny potas występuje w glebach w bardzo małych ilościach (1–2% ogólnej zawartości potasu).

TABELA 1.14. Ocena zawartości potasu w glebach mineralnych metodą Egnera–Riehma

Klasa zawartości	Zawartość	mg $K_2O/100$ g gleby			
		bardzo lekka	lekka	średnia	ciężka
V	bardzo niska	do 2,5	do 5,0	do 7,5	do 10,0
IV	niska	2,5–7,5	5,1–10,0	7,6–12,5	10,1–15,0
III	średnia	7,6–12,5	10,1–15,0	12,6–20,0	15,1–25,0
II	wysoka	12,6–17,5	15,1–20,0	20,1–25,0	25,1–30,0
I	bardzo wysoka	od 17,6	od 20,1	od 25,1	od 30,1

ŹRÓDŁO: Mocek i in., 1997.

Potas ulega tzw. retrogradacji polegającej na uwstecznieniu, unieruchomieniu go w przestrzeniach międzypakietowych minerałów ilastych (szerokość takiej przestrzeni równa jest wielkości uwodnionego jonu K). Unieruchamianie potasu w przestrzeniach międzypakietowych następuje często podczas wysychania uprzednio zwilżonej gleby. Natomiast kolejne zmiany temperatury przyczyniają się do uwalniania jonów omawianego pierwiastka.

Najwięcej potasu występuje w czarnoziemach, madach i rędzinach, mniej w glebach brunatnoziemnych i płwoziemnych, natomiast najmniej w glebach bielcowych, bielicach i glebach organicznych, szczególnie tych zbudowanych z utworów torfowych.

1.9.2. Metodyka

Oznaczanie przyswajalnych form potasu

Do oznaczania przyswajalnych form potasu powszechnie stosuje się **metodę Egnera-Riehma** opisaną w poprzednim podrozdziale. Potas oznacza się metodą spektrofotometrii płomieniowej, w której określa się intensywność zabarwienia widma potasowego.

1.9.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczenie przyswajalnych form potasu metodą Egnera-Riehma

Wykonanie oznaczenia

- Pobrać 25 cm³ przesącza glebowego do probówki Egnera z ekstrakcji P i K wykonanej metodą opisaną w podrozdziale 1.8.3.
- Dodać 2 cm³ 10-procentowego roztworu kwasu szczawiowego w celu usunięcia wapnia (jony przeszkadzające).
- Pozostawić probówki na 24 h w celu opadnięcia osadu szczawianu wapnia.
- Zmierzyć intensywność zabarwienia widma potasowego w spektrofotometrze płomieniowym dla krzywej wzorcowej zawierającej odpowiednie ilości K₂O.
- Zmierzyć intensywność zabarwienia widma potasowego badanej próbki gleby na spektrofotometrze płomieniowym.
- Odczytać zawartość potasu w próbce z krzywej wykreślonej na podstawie pomiarów roztworów wzorcowych.

Obliczenia

Zawartość potasu wyraża się najczęściej w mg K₂O/100 g gleby:

$$\text{mgK}_2\text{O}/100 \text{ g} = \frac{a \cdot 100}{s} \quad (1.26)$$

gdzie:

a – miligramy K₂O w 25 cm³ przesączu,

s – masa gleby (g) odpowiadająca 25 cm³ przesączu (w podanej procedurze 25 cm³ przesączu odpowiada 0,5 g gleby).

Prezentacja i analiza wyników

Na podstawie wyników analizy należy określić klasę zasobności gleby, którą bierze się pod uwagę przy ustalaniu dawek nawozów mineralnych. Do oceny klasy zasobności służą tzw. liczby graniczne przedstawione w tabeli 1.14.

Ponadto należy obliczyć masę w kg przyswajalnego potasu, jaka znajduje się w warstwie ornej badanej gleby na powierzchni 1 ha, przyjmując, że 20-centymetrowa warstwa orna typowej gleby o powierzchni 1 ha waży 3 000 000 kg.

Wyniki przedstawić w tabeli.

Numer próbki	Zawartość potasu przyswajalnego mg K ₂ O/100 g gleby	Klasa zasobności w potas	Ilość potasu przyswajalnego w warstwie ornej kg K ₂ O/ha

We wnioskach na podstawie literatury należy scharakteryzować badaną próbkę glebową pod kątem zasobności w przyswajalne formy potasu. Należy też podjąć próbę określenia przydatności analizowanej gleby do celów rolniczych.

1.10. Azot w środowisku glebowym. Oznaczanie azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest poznanie wiadomości na temat zawartości i przemian azotu glebowego oraz metod oznaczania zawartości azotu amonowego w próbkach glebowych.

Zakres ćwiczenia obejmuje oznaczenie zawartości azotu amonowego w próbkach glebowych metodą bezpośredniej nessleryzacji.

1.10.1. Podstawy teoretyczne

Fizjologiczna rola azotu

Azot jest podstawowym składnikiem białek, dlatego jest niezbędny do wzrostu i rozwoju wszystkich organizmów żywych. Wchodzi też w skład witamin, nukleotydów, kwasów nukleinowych, alkaloidów, chlorofilu itp. Fizjologiczna rola azotu w roślinie polega na tym, że pobudza on wzrost części nadziemnych, ponadto nadaje im barwę intensywnie zieloną. Przyczynia się też do dobrego wypełnienia ziarna zbóż, zwiększa procentową zawartość białka w ziarnie. Reguluje zużycie potasu i fosforu przez rośliny, zapewnia silny rozwój systemów korzeniowych. Jednak pobierany w zbyt dużych ilościach może być szkodliwy, co objawia się wyleganiem zbóż, opóźnionym dojrzewaniem, pogorszeniem jakości plonów, zmniejszoną odpornością roślin na choroby.

Azot w środowisku glebowym

Podstawowym źródłem azotu w glebie jest powracająca do niej po obumarciu roślin substancja organiczna. Kolejnymi źródłami azotu, ale już o zdecydowanie mniejszym znaczeniu, są opady atmosferyczne, powietrze, nawozy mineralne i organiczne oraz skała macierzysta.

Zawartość azotu w glebach zależy od ilości i jakości substancji organicznej oraz stopnia jej rozkładu. Oczywiście najwięcej azotu zawiera sama próchnica, około 1,5–8,0% azotu ogólnego. W warstwie ornej większości gleb Polski zawartość azotu ogólnego mieści się w granicach 0,1–0,3%. W glebach lekkich, ubogich w substancję organiczną wartości te mogą być niższe niż 0,1%. Ponieważ podstawowym źródłem azotu jest białko tworzące związki organiczne, ilość tego składnika maleje wraz z głębokością profilu glebowego i zmniejszaniem się ilości substancji organicznej.

Ważnym wskaźnikiem stopnia rozkładu substancji organicznej jest **stosunek węgla do azotu C:N**, który obrazuje natężenie procesów przemian substancji organicznej. W naszej strefie klimatycznej w poziomach próchnicznych gleb ornych (Ap) wartości C:N wahają się w przedziale od 8:1 do 15:1, najczęściej przyjmując wartości 10:1–12:1. W warstwie organicznej gleb leśnych (O) waha się on w szerszych granicach – od 10:1 do 30:1. Zmniejszenie się stosunku C:N do wartości mniejszej niż 10:1 świadczy o wysokim stopniu humifikacji substancji organicznej, ale jednocześnie o zbyt szybkiej jej mineralizacji. Natomiast stosunek C:N większy niż 30:1 wskazuje na małą aktywność procesów biologicznych i nagromadzenie się nierozłożonej substancji organicznej.

Azot w środowisku glebowym występuje w formach organicznych i mineralnych. Ze względu na jego zawartość w glebie istotna jest jego forma organiczna. Do **organicznych połączeń azotu** w środowisku glebowym należą próchnica i nierozłożone resztki roślinne i zwierzęce. Jednak azot zawarty w substancji organicznej nie jest

bezpośrednio dostępny dla roślin wyższych. Jego dostępność uzależniona jest od mineralizacji prowadzonej przez mikroorganizmy. Przyjmuje się, że w ciągu roku około 1–4% azotu z formy organicznej przechodzi w mineralne formy dostępne dla roślin.

Do **mineralnych form azotu** zalicza się formę **azotanową** (NO_3^-) i **amonową** (NH_4^+). Wymienione łatwo przyswajalne formy azotu mineralnego wynoszą zaledwie od 1% do 2% azotu ogólnego. Ponadto minerały ilaste wiążą średnio około 8% azotu w formie jonów amonowych, co czyni go nieprzyswajalnym dla roślin. Azot w formie jonowej może być też zasorbowany przez kompleks sorpcyjny. Związanie azotu przez próchnicę jest zjawiskiem korzystnym, chroni bowiem ten składnik przed wymywaniem w głąb profilu glebowego. Z próchnicy azot jest stopniowo uruchamiany w wyniku działania drobnoustrojów.

Zużycie azotu przez rośliny oraz jego straty spowodowane wymywaniem zdecydowanie przewyższają tempo jego uwalniania, w wyniku czego ilość dostępnych połączeń azotu w glebach jest zazwyczaj bardzo mała.

Związki azotowe w glebach ulegają ciągłym przemianom. Mineralne formy azotu przechodzą w organiczne i odwrotnie – związki organiczne ulegają mineralizacji. W tych przemianach wyróżnia się cztery zasadnicze procesy: amonifikację, nityfikację, denityfikację oraz zbiałczanie.

Amonifikacja to rozkład białka zawartego w związkach organicznych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego do amoniaku.

Nityfikacja polega na zamianie amoniaku w azotany (V) przez azotany (III). Innymi słowy jest to utlenianie amoniaku poprzez kwas azotawy do kwasu azotowego.

Z kolei **denityfikacją** nazywamy przemiany azotanów (V) przez azotany (III) do azotu cząsteczkowego, który ulatnia się do atmosfery. Jest to denityfikacja całkowita. W środowisku glebowym może także przebiegać proces denityfikacji częściowej, polegający na zamianie azotanów w amoniak, który zostaje włączony w przemiany związków azotowych.

Kolejnym procesem, któremu ulegają związki zawierające azot, jest **zbiałczanie**. Zjawisko to polega na przemianach różnych form azotu w białko. Na zbiałczaniu opierają się procesy odżywiania roślin, które pobierają dostępne formy azotu i zamieniają je w białko swoich organizmów.

Procesy amonifikacji i nityfikacji są korzystne, ponieważ nieprzyswajalne dla roślin związki azotowe przekształcają się w łatwo dostępne (NH_4^+ , NO_3^-). Jeżeli jednak nie zostaną one zasorbowane przez kompleks sorpcyjny gleby lub pobrane przez rośliny, szybko ulegają wymyciu przez wody deszczowe. Natomiast proces denityfikacji jest niepożądany, gdyż powoduje straty azotu wskutek jego ulatniania. W wyniku denityfikacji może ulotnić się do atmosfery od 10% do 15% azotu dostarczanego do gleby w postaci nawozów mineralnych. Duże straty azotu występują głównie na glebach zasadowych, nadmiernie uwilgotnionych.

1.10.2. Metodyka

Oznaczanie zawartości azotu amonowego w glebie

Jedną z łatwo przyswajalnych dla rośliny form azotu jest azot amonowy. Azot w formie jonu amonowego jest stabilny w glebie tylko w warunkach niedoboru powietrza i $\text{pH} < 4$. Najczęściej szybko ulega w glebach utlenieniu do formy azotanowej. Zawartość azotu amonowego w próbkach glebowych oznacza się metodą bezpośredniej nessleryzacji, używaną również w oznaczaniu azotu ogólnego, lub metodą z roztworem fenolu.

Metoda bezpośredniej nessleryzacji jest powszechnie stosowana do oznaczania azotu w wodach, lecz wykorzystuje się ją także do analizy gleb. Polega ona na reakcji jonów amonowych z odczynnikiem Nesslera. W reakcji tej powstaje związek o żółto-pomarańczowym zabarwieniu, którego intensywność jest proporcjonalna do stężenia jonów amonowych. Stosuje się ją przy większych stężeniach jonów amonowych.

1.10.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

Oznaczanie zawartości azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji

Przygotowanie próbek

- Odważyć 20 g świeżo pobranej gleby do butelki lub bidonu o pojemności około 500 cm^3 .
- Dodać 100 ml 1-procentowego roztworu K_2SO_4 .
- Mieszać przez 30 min na mieszadle obrotowym.
- Przesączyć przez sącze.

Wykonanie oznaczenia

- Pobrać 5 ml uzyskanego przesącza do probówki 10 ml.
- Dodać 0,2 ml soli Seignette'a (20-procentowy roztwór winianu sodowo-potasowego).
- Dodać wody destylowanej do około 9 ml.
- Dodać 0,5 ml odczynnika Nesslera (zasadowy roztwór tetrajodortęcianu (II) potasu).
- Uzupełnić zawartość probówki do kreski wodą destylowaną i dokładnie wymieszać.
- W podobny sposób przygotować roztwory wzorcowe.
- Na spektrofotometrze określić absorbancję wzorców przy długości fali 440 nm i wykreślić krzywą wzorcową.

- Określić zawartość azotu amonowego w badanych próbach glebowych, wykonując pomiary absorbancji na spektrofotometrze przy długości fali 440 nm.

Prezentacja i analiza wyników

Należy przeliczyć otrzymany wynik w $\mu\text{g NH}_4^+/\text{ml}$ na $\text{mg NH}_4^+/\text{100 g}$ gleby. Obliczenia rozpocząć od określenia masy badanej próbki glebowej w 1 ml roztworu do analizy. Następnie należy go porównać z danymi dostępnymi w literaturze i na tej podstawie wnioskować na temat zasobności badanych próbek glebowych w azot amonowy.

2. Nawożenie

2.1. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów azotowych

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest identyfikacja dwóch nawozów azotowych. Zakres obejmuje ich rozpoznawanie na podstawie wyglądu, barwy, zapachu, rozpuszczalności, odczynu oraz analizy jakościowej.

2.1.1. Podstawy teoretyczne

Podział nawozów azotowych

W zależności od formy zawartego w nich azotu nawozy azotowe dzieli się na saletrzane (azot zawarty w formie NO_3^-), amonowe (NH_4^+), saletrzano-amonowe (NH_4^+ i NO_3^-) oraz amidowe (NH_2).

Pod względem stanu skupienia wyróżnia się nawozy stałe oraz płynne.

Produkcja nawozów azotowych

Głównym surowcem do produkcji nawozów azotowych jest **azot cząsteczkowy** zawarty w powietrzu atmosferycznym. Pozyskuje się go przez kilkukrotną destylację powietrza.

Amoniak uzyskiwany jest na drodze syntezy azotu z wodorem. Zawiera on $823 \text{ kg N}\cdot\text{t}^{-1}$. W postaci skroplonej wykorzystywany jest w niektórych krajach jako nawóz, ale przede wszystkim jest produktem wyjściowym do otrzymywania innych nawozów azotowych. Roztwór wodny amoniaku nosi nazwę **wody amoniakalnej** ($205 \text{ kg N}\cdot\text{t}^{-1}$).

W reakcji amoniaku z kwasem siarkowym (VI) lub siarczanem (VI) wapnia otrzymuje się **siarczan (VI) amonu**, który zawiera $200 \text{ kg N}\cdot\text{t}^{-1}$.

W reakcji amoniaku z tlenkiem węgla (IV) uzyskuje się **mocznik**, nawóz amidowy zawierający $460 \text{ kg N}\cdot\text{t}^{-1}$. W czasie produkcji i podczas suszenia tego nawozu może dochodzić do częściowej polimeryzacji, która prowadzi do tworzenia się **biuretu**

(organiczny związek chemiczny powstający w wyniku kondensacji dwóch cząsteczek mocznika). Mocznik nawozowy nie może zawierać więcej niż $8 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ tego związku, ponieważ biuret jest związkiem trującym dla roślin.

Nawozy z grup **saletrzanych** i **saletrzano-amonowych** produkuje się z wykorzystaniem kwasu azotowego (V). Do jego produkcji używa się obecnie wyłącznie amoniaku. Działając kwasem azotowym (V) na węglany, otrzymuje się nawozy z grupy saletrzanych – **saletrę wapniową** i **sodową**.

Saletrę amonową uzyskuje się w reakcji amoniaku z kwasem azotowym (V). Nawóz ten w podwyższonej temperaturze ma właściwości wybuchowe. W celu ograniczenia takich właściwości w trakcie produkcji dodaje się węglan wapnia lub dolomit w dawce $10 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$. Produkt końcowy zawiera około $340 \text{ kg N} \cdot \text{t}^{-1}$.

Mieszając saletrę amonową z węglanem wapnia lub dolomitem w postaci pylistej, otrzymujemy **saletrzaki**. Zawierają one $275 \text{ kg N} \cdot \text{t}^{-1}$. Mogą także zawierać siarkę, żelazo lub bor.

W tabeli 2.1 przedstawiono wybrany asortyment nawozów azotowych produkowanych w kraju.

TABELA 2.1. Asortyment nawozów azotowych produkowanych w Polsce

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Główny składnik	Zawartość azotu [%]	Inne składniki
Pulan®	granulowana, uniwersalnie	NH_4NO_3	34,4	–
Pulan® Macro	granulowana, uniwersalnie	NH_4NO_3	32	2,9–14,3% $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Saletra amonowa z magnezem	granulowana, uniwersalnie	NH_4NO_3	34	0,2% Mg
Saletra amonowa z siarką	granulowana, uniwersalnie	NH_4NO_3	27	4,8% S
Saletrzak	granulowana, uniwersalnie	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	27	4,6% Ca, 2,7% Mg
Azotowo-siarkowy	pastylki, uniwersalnie	$\text{NH}_4\text{SO}_4, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	36	8,4% S
Azotowo-siarkowy	bryłki, uniwersalnie	$\text{NH}_4\text{SO}_4, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	20,8	24,2% S
Azotowo-siarkowy	pastylki, uniwersalnie	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NH}_4\text{SO}_4$	40	5,6% S
Pulrea® +INu	granulowana, uniwersalnie	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46	–
Roztwór saletrzano-mocznikowy	bezbarwna lub lekko żółta ciecz, uniwersalnie	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	28, 30, 32	–

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Główny składnik	Zawartość azotu [%]	Inne składniki
Roztwór saletrzano-mocznikowy z siarką	brunatnozielona ciecz, uniwersalnie	NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4SO_4	26	3,0%S

Znaki towarowe Pulan[®] i Pulrea[®] są własnością Grupy Azoty (Zakłady Azotowe Puławy S.A.).

ŹRÓDŁO: oprac. własne na podstawie ofert z internetu.

Właściwości

Nawozy azotowe charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Wolniej rozpuszczają się saletrzaki, gdyż w swoim składzie zawierają węglan wapnia lub dolomit. Bardzo dobra rozpuszczalność nawozów azotowych z jednej strony wpływa na dużą szybkość ich działania. Jednak z drugiej strony jest przyczyną ich dużej higroskopijności, co prowadzi do zbrylania się w trakcie przechowywania. Najbardziej higroskopijne są saletra wapniowa i amonowa. Znacznie niższa jest higroskopijność mocznika i saletrzaków. Nawozy azotowe produkowane są głównie w postaci granulowanej, a tylko częściowo wytwarzane są w postaci krystalicznej, np. saletra sodowa.

Przemiany w glebie i stosowanie

Nawozy azotowe, z wyjątkiem mocznika, ulegają w roztworze glebowym dysocjacji, co skutkuje pojawieniem się jonów NH_4^+ i/lub NO_3^- . Przemiany powstałych jonów w glebie decydują głównie o terminie stosowania nawozów.

Jon amonowy ulega w glebie m.in. sorpcji biologicznej oraz sorpcji niewymiennej (retrogradacja), natomiast jon azotanowy (V) może ulegać sorpcji biologicznej oraz denitryfikacji.

Sorpcja biologiczna to pobieranie jonów przez rośliny i mikroorganizmy glebowe. Włośniki korzeniowe, pobierając z roztworu glebowego jony amonowe, oddają do środowiska równoważne ilości jonów H^+ , co prowadzi do jego zakwaszenia. Dlatego nawozy amonowe zaliczamy do grupy tzw. **fizjologicznie kwaśnych**. Uwstecznianie biologiczne azotu mineralnego, które zachodzi poza okresem wegetacji, jest zjawiskiem korzystnym z rolniczego i ekologicznego punktu widzenia. W ten sposób rozpuszczalne formy azotu, w tym głównie azotany (V), są zabezpieczone przed wymyciem w głąb profilu glebowego. Nawozy azotowe, które zawierają azot w formie NH_4^+ , są nawozami przedsięwymi.

Sorpcja niewymienna jonu amonowego występuje głównie w glebach o dużej zawartości minerałów typu 2:1 (np. illit, montmorylonit i kaolinit). Azot związany niewymiennie może stanowić od kilku do kilkunastu procent azotu ogólnego. Sorpcja tego rodzaju ma znikome znaczenie w glebach piaszczystych i organicznych.

Korzenie roślin, pobierając z roztworu glebowego jony azotanowe (V), wprowadzają jednocześnie do środowiska glebowego równoważne ilości jonów o charakterze zasadowym (HCO_3^- i OH^-), co prowadzi do jego częściowej alkalizacji. Dlatego nawozy saletrzone zaliczane są do tzw. nawozów **fizjologicznie zasadowych**.

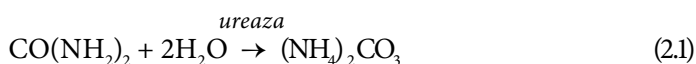
Nawozy saletrzano-amonowe dysocjują w roztworze glebowym na jony NH_4^+ i NO_3^- . Jony te podlegają w glebie przemianom opisanym powyżej.

Nawozy saletrzone stosuje się pogłównie, gdyż jon azotanowy (V) nie ulega sorpcji wymiennej i może być łatwo wypłukany w głębsze warstwy gleby. Z tego powodu saletry należy wykorzystywać w niewielkich jednorazowych dawkach pod rośliny z rozwiniętym systemem korzeniowym.

Nawozy saletrzano-amonowe są uniwersalne, gdyż nadają się do stosowania przedsięwziętego i pogłównego. Połowa azotu w nawozach tego typu znajduje się w postaci NO_3^- (podatnej na wymycie), dlatego, aby jak najlepiej wykorzystać ten składnik pokarmowy, należy je stosować tuż przed siewem roślin. Przy wykorzystaniu pogłównym zaleca się ich przykrycie. Saletrę amonową przykrywa się tylko na glebach niedawno odkwaszonych lub zasadowych. Przykrycie saletrzaków jest wymagane na wszystkich glebach ze względu na zawartość dolomitu bądź węgla wapnia.

Mocznik należy do nawozów uniwersalnych, które można stosować przedsięwziętego i pogłównie. Nie ulega on dysocjacji i ma mały indeks solny, dlatego jest najlepszym nawozem azotowym do stosowania dolistnego. Dzięki takim właściwościom uszkadza liście roślin w mniejszym stopniu, w porównaniu z innymi nawozami azotowymi stosowanymi w takich samych ilościach.

Mocznik ulega w glebie hydrolizie i jest nawozem fizjologicznie kwaśnym, gdyż końcowym produktem jego przemian w glebie są jony NH_4^+ . Hydroliza mocznika zachodzi pod wpływem enzymu (ureaza) wytwarzanego przez bakterie i grzyby, najszybciej w temperaturze 20–25°C:



Efektywność nawożenia roślin azotem jest związana ze stopniem jego wykorzystania z nawozów. Przyjmuje się, że mniej więcej 50% azotu zawartego w nawozach zostanie pobrane przez rośliny, około 25% ulegnie unieruchomieniu, 20% denitryfikacji, natomiast około 5% zostanie wymyte w głąb profilu glebowego.

2.1.2. Metodyka

Wykrywanie jonu NO_3^-

Do około 2 cm^3 przesącza dodać kilka kryształków FeSO_4 i wstrząsnąć, następnie wlać ostrożnie po ściance stężony H_2SO_4 . Na granicy faz między badanym roztworem i stężonym H_2SO_4 następuje utlenienie Fe^{2+} do Fe^{3+} , a N-NO_3^- redukuje się do tlenku azotu (II). Tlenek azotu (II) reaguje z nadmiarem FeSO_4 , dając siarczan nitrozylożelazowy tworzący brunatną obrączkę.

Wykrywanie jonu NH_4^+

Do około 2 cm^3 wodnego przesącza dodać tyle samo roztworu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH i ogrzewać w zlewce z wodą. Wydzielający się amoniak wykrywa się po zapachu lub zwilżonym papierkiem wskaźnikowym (w obecności NH_3 barwi się na niebiesko).

Wykrywanie jonu Ca^{2+}

Jeśli roztwór jest kwaśny, zobojętnia się go wodą amoniakalną ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Następnie roztwór należy podgrzać i dodać szczawianu amonu o stężeniu 4%. Wytrąca się biały osad szczawianu wapnia, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, a rozpuszczalny w mocnych kwasach mineralnych (np. HCl).

Wykrywanie jonu Mg^{2+}

Wykrywa się po całkowitym wytrąceniu wapnia 4-procentowym roztworem szczawianu amonu. Szczawian magnezu jest rozpuszczalny na gorąco, a szczawian wapnia nie. Po oddzieleniu na sączku szczawianu wapnia w przesącza można stwierdzić obecność jonów magnezu. W tym celu do roztworu dodać kolejno roztwory $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4Cl o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i NaH_2PO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały krystaliczny osad fosforanu magnezowo-amonowego (MgNH_4PO_4), nierozpuszczalny w środowisku zasadowym i rozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu SO_4^{2-}

Do klarownego przesącza dodać roztwór BaCl_2 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały osad BaSO_4 nierozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu Na^+

Drucik platynowy zanurzony w roztworze barwi płomień palnika na żółto.

Wykrywanie jonu K^+

Potas wytrąca się w roztworze wodnym za pomocą odczynnika Biilmana (10-procentowy roztwór azotynokobaltanu (III) sodu). Powstaje żółty osad azotynokobaltanu (III) sodowo-potasowego.

Wykrywanie mocznika (reakcja biuretowa)

Do suchej parowniczkę wsypać niewielką ilość nawozu (kilka granulek) i ogrzewać je przez 1–2 min w celu stopienia. W trakcie ogrzewania wydziela się amoniak i powstaje biuret, który wykrywa się, zadając ostudzoną i rozpuszczoną w wodzie substancję roztworem NaOH o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i CuSO_4 (stężenie 1%). Powstaje fioletowo-różowe zabarwienie.

Przygotowanie odczynników

Wodorotlenek sodu (NaOH) o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Odważyć 80 g NaOH do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Ustalić miano.

Chlorek baru (BaCl_2) o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Odważyć 104,1 g BaCl_2 do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Szczawian amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) o stężeniu 4%

W 500 g wody destylowanej, w zlewce o pojemności 1 dm^3 , rozpuścić 40 g szczawianu amonu, a następnie dodać 460 g wody destylowanej.

Chlorek amonu (NH_4Cl) o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Odważyć 106 g NH_4Cl do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Diwodorofosforan sodu (NaH_2PO_4) o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Odważyć 59,99 g NaH_2PO_4 do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Azotynokobaltan (III) sodu o stężeniu 10%

W 500 g wody destylowanej, w zlewce o pojemności 1 dm^3 , rozpuścić 100 g $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, a następnie dodać 400 g wody destylowanej.

Siarczan miedzi (II) (CuSO_4) o stężeniu 1%

W 50 g wody destylowanej, w zlewce o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$, rozpuścić 1 g CuSO_4 , a następnie dodać 49 g wody destylowanej.

2.1.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

- Określić wygląd, barwę, zapach próbek nawozów oraz burzenie z HCl.
- Około 2 g nawozu umieścić w probówce, zalać wodą destylowaną, zakorkować, wstrząsnąć, a w przypadku istnienia części nierozpuszczalnych przesączyć przez sącdek.
- W przesączu sprawdzić pH za pomocą papierka wskaźnikowego.

- W przypadku, gdy na sączku pozostaje dużo osadu nierozpuszczalnego w wodzie, identyfikujemy go po rozpuszczeniu w 2 mol · dm⁻³ kwasie solnym (małe ilości zanieczyszczeń mogą występować w każdym nawozie, gdyż są to sole o czystości fabrycznej).
- W przesączu oznaczamy jony NH₄⁺ i NO₃⁻.
- Gdy reakcja na jon NH₄⁺ i NO₃⁻ jest negatywna, wykonać reakcję biuretową.
- Reakcje pozytywne na NH₄⁺ i NO₃⁻ sugerują, że jest to nawóz z grupy saletrzano-amonowych. Saletra amonowa nie burzy z HCl i rozpuszcza się w wodzie całkowicie. Saletrzaki natomiast wykazują silne burzenie z HCl, a zawarty w nich węglan wapnia czy dolomit nie rozpuszcza się w wodzie. W celu odróżnienia saletrzaku zwykłego od magnezowego nawóz należy rozpuścić w HCl (2 mol·dm⁻³) i w przesączu oznaczyć jony Ca²⁺ i Mg²⁺.
- Jeśli reakcja jest pozytywna tylko na jon NH₄⁺, jest to nawóz z grupy nawozów amonowych. Wykonać reakcję na jon SO₄²⁻.
- Jeśli reakcja jest pozytywna tylko na jon NO₃⁻, jest to nawóz z grupy saletrzanych. Wykonać reakcje na jony Ca²⁺, Na⁺ i K⁺.

Prezentacja i analiza wyników

Należy sporządzić sprawozdanie, które musi zawierać cel ćwiczenia, jego przebieg w formie tabelarycznej (tabela poniżej) oraz wnioski zawierające nazwy wykrytych nawozów azotowych wraz z uzasadnieniem, co było podstawą ich określenia.

	Wygląd, barwa, zapach, pH, burzenie z HCl	
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		
Wykrywany jon/związek	Reakcja chemiczna	Wynik
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		

2.2. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów fosforowych

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest identyfikacja dwóch nawozów fosforowych. Zakres obejmuje ich rozpoznawanie na podstawie wyglądu, barwy, zapachu, rozpuszczalności, odczynu oraz analizy jakościowej.

2.2.1. Podstawy teoretyczne

Podział nawozów fosforowych

Pod względem rozpuszczalności związków fosforu wyróżniamy nawozy: rozpuszczalne w wodzie (np. superfosfat prosty pylisty, superfosfat potrójny), w mocnych kwasach mineralnych (np. mączki fosforytowe i kostne) oraz rozpuszczalne w słabych kwasach organicznych (termofosfaty). Nawozy tego rodzaju występują w formie pylistej i granulowanej.

Produkcja nawozów fosforowych

Surowcami do produkcji nawozów fosforowych są fosforyty, apatyty i kości zwierząt. Apatyty mają skład chemiczny zbliżony do fosforytów, cechują się wysoką twardością i są minerałami pochodzenia magmowego. Fosforyty charakteryzują się znacznie mniejszą twardością, są to minerały wtórne pochodzenia osadowego. W produkcji nawozów fosforowych najczęściej wykorzystuje się chloroapatyt, fluoroapatyt, węglanoapatyt oraz hydroksyapatyt.

Superfosfat prosty (pojedynczy) pylisty produkuje się w reakcji apatytów lub fosforytów ze stężonym kwasem siarkowym (VI). Produkt końcowy poddaje się procesowi dojrzewania, w trakcie którego bezwodny siarczan (VI) wapnia przechodzi w gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nawóz w formie jasnoszarego proszku barwy jasnoszarej zawiera 79–83 kg P·t⁻¹. Superfosfaty pojedyncze produkuje się także w formie granulowanej (jasnoszare granulki o wymiarach 1–6 mm). Mogą one zawierać również magnez, bor, miedź lub cynk.

Superfosfaty potrójne produkuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie otrzymuje się kwas fosforowy (V), działając kwasem siarkowym (VI) na apatyt. W drugim zaś partię wysokoprocentowego apatytu traktuje się kwasem fosforowym (V). Taki sposób produkcji pozwala otrzymać nawóz pozbawiony gipsu, o większej zawartości fosforu. Superfosfat potrójny granulowany zawiera 200 kg P·t⁻¹. Nawóz ten produkowany jest wyłącznie w formie granulowanej (jasnoszary o średnicy 1–4 mm).

Mączki fosforytowe otrzymuje się w wyniku zmielenia fosforytów. Są nawozami pylistymi, barwy kremowo-szarej i zawierają około 120–135 kg P·t⁻¹.

Mączki kostne – bębnową i odklejoną – produkuje się z kości zwierząt, które zawierają fosfor w postaci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. **Mączka kostna bębnowa** jest produkowana ze zmielonych kości, które są odtłuszczone tylko częściowo. Jest to nawóz sypki zawierający około 42 kg P·t⁻¹ oraz duże ilości azotu, tłuszczów i różnych związków organicznych. **Mączkę kostną odklejoną** wytwarza się z mączki bębnowej przez jej dokładne odtłuszczenie. Zawiera ona około 130 kg P·t⁻¹.

W tabeli 2.2 przedstawiono wybrany asortyment nawozów fosforowych produkowanych w kraju.

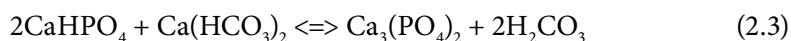
TABELA 2.2. Asortyment nawozów fosforowych produkowanych w Polsce

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Główny składnik	Zawartość fosforu [%]		Inne składniki
			P ₂ O ₅	P	
Superfosfat wzbogacony	granulowana, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	40	17,4	2% S 0,02% Zn
Superfosfat granulowany	granulowana, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	20	8,7	14 mg·kg ⁻¹ B 15 mg·kg ⁻¹ Cu 26 mg·kg ⁻¹ Mn 120 mg·kg ⁻¹ Zn
Superfosfat prosty	granulowana/pylista, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	19	8,3	10–32% S
Superfosfat prosty	granulowana, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	18	7,8	31–65% CaSO ₄
Superfosfat prosty	pylista, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	17,5	7,6	CaSO ₄ , Ca ₅ F(PO ₄) ₃ H ₃ PO ₄ , CaHPO ₄
Mączka fosforytowa	pylista, przedsiewnie	Ca ₃ (PO ₄) ₂	29	12,6	–

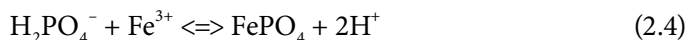
ŹRÓDŁO: oprac. własne na podstawie ofert z internetu.

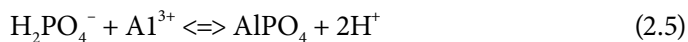
Przemiany w glebie i stosowanie

Wszystkie nawozy fosforowe stosuje się **przedsiewnie**, co wynika z przemian, jakie w nich zachodzą w glebie. Superfosfaty ulegają w glebie sorpcji chemicznej, tzw. **specyficznej**, która jest zależna głównie od aktywności mikrobiologicznej gleby oraz jej odczynu. Polega ona na tym, że podstawowy składnik superfosfatu Ca(H₂PO₄)₂ przechodzi w związki trudniej rozpuszczalne w wodzie – CaHPO₄ i Ca₃(PO₄)₂:



Proces ten zachodzi też w środowisku zasadowym i na glebach świeżo zwapnowanych. Na glebach kwaśnych, w obecności jonów żelaza i/lub glinu, tworzą się z tymi metalami związki nierozpuszczalne – FePO₄ i AlPO₄:





Sorpcja specyficzna jest najważniejszą przemianą związków fosforowych w glebie. Jej następstwem jest wolniejsze przemieszczanie się fosforanów w głąb profilu glebowego, co jest zjawiskiem pozytywnym, ale także obniżone pobieranie fosforu przez rośliny. Procesy, które prowadzą do tego rodzaju sorpcji, są w pewnym stopniu odwracalne. Rozpuszczalność CaHPO_4 i $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ rośnie wraz z zakwaszeniem środowiska glebowego, natomiast wraz z jego alkalizacją rośnie rozpuszczalność FePO_4 i AlPO_4 .

Przemiana głównego składnika superfosfatów w związki nieprzyswajalne dla roślin określana jest jako **uwstecznianie** (dlatego wykorzystanie fosforu przez rośliny w pierwszym roku po zastosowaniu nawozów fosforowych wynosi około 15–20%). Proces ten zależy od odczynu gleby (najmniejsze przy pH_{KCl} 5,5–7,0), formy nawozu (największe w przypadku formy pylistej) oraz techniki stosowania nawozów (największe przy siewie rzutowym).

Forma granulowana nawozu jest mniej podatna na uwstecznianie, co wynika z mniejszego kontaktu z cząstkami gleby. Procesowi temu ulega tylko fosfor zawarty w zewnętrznej części granulki, natomiast pozostała ilość tego pierwiastka może być wykorzystana przez rośliny.

Fosforany rozpuszczalne w wodzie mogą również podlegać w glebie tzw. **sorpcji niespecyficznej**. Są one sorbowane w ten sposób przez wodorotlenki glinu i żelaza (III), które mają charakter amfoteryczny. Związki te przyłączają protony przy niskim pH gleby. W ten sposób uzyskują ładunek dodatni i dzięki temu potrafią sorbować aniony.

Skuteczność nawożenia fosforowego z wykorzystaniem mączek fosforytowych i kostnych zależy głównie od odczynu gleby. Nawozy te powinny być stosowane na glebach kwaśnych i bardzo kwaśnych, ponieważ tylko wtedy podlegają one przemianom do związków, które są przyswajalne przez rośliny. Na gruntach ornych należy je dobrze wymieszać z glebą. Są to nawozy wolno działające, w związku z tym najbardziej nadają się do nawożenia roślin o długim okresie wegetacji. Stosowanie mączek fosforytowych przyczynia się także do alkalizacji środowiska glebowego ze względu na zawartość w ich składzie węglanu wapnia.

Szybkość roztwarzania mączek w glebie zależy od jej aktywności biologicznej, uwilgotnienia, stopnia rozdrobnienia nawozu oraz dokładności wymieszania z glebą.

2.2.2. Metodyka

Wykrywanie fosforu za pomocą mieszaniny magnezowej

Do wodnego roztworu nawozu dodać mieszaniny magnezowej. O obecności fosforanów świadczy powstanie białego, krystalicznego osadu fosforanu magnezowo-amonowego rozpuszczalnego w mocnych kwasach.

Wykrywanie fosforu za pomocą mieszaniny molibdenowej

Do kwaśnego roztworu nawozu dodać mieszaniny molibdenowej. O obecności fosforanów świadczy powstanie żółtego, krystalicznego osadu, rozpuszczalnego w wodro-rotlenku amonowym.

Wykrywanie jonu SO_4^{2-}

Do klarownego wodnego przesączu dodać roztwór BaCl_2 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały osad BaSO_4 nierozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu NH_4^+

Do około 2 cm^3 wodnego przesączu dodać tyle samo roztworu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH i ogrzewać (w zlewce z wodą). Wydzielający się amoniak wykrywa się po zapachu lub zwilżonym papierkiem wskaźnikowym (w obecności NH_3 barwi się na niebiesko).

Wykrywanie jonu Ca^{2+}

Jeśli roztwór jest kwaśny, zobojętnia się go wodą amoniakalną ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Następnie roztwór podgrzać i dodać szczawianu amonu. Wytrąca się biały osad szczawianu wapnia, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, a rozpuszczalny w mocnych kwasach mineralnych (np. HCl).

Przygotowanie odczynników

Mieszanina magnezowa

Do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 odmierzyć 600 cm^3 wody destylowanej oraz dodać 55 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 70 g NH_4Cl . Następnie dodać 100 cm^3 wody amoniakalnej o stężeniu 25%, wymieszać i uzupełnić do kreski. Po upływie paru dni roztwór trzeba przesączyć.

Mieszanina molibdenowa

Roztwór „a” – do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 odważyć 50 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dodać 450 cm^3 stężonego HNO_3 i wymieszać.

Roztwór „b” – do zlewki o pojemności 1 dm^3 odważyć 150 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dodać 400 cm^3 wrzącej wody destylowanej i wymieszać (jeśli roztwór jest mętny, należy go przesączyć).

Roztwór do użytku – roztwór „b” wlewać powoli do roztworu „a”, ciągle mieszając; kiedy roztwór ostygnie, kolbę należy uzupełnić do kreski i zawartość przelać do ciemnej butelki.

2.2.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

- Określić wygląd, barwę, zapach próbek nawozów oraz burzenie z HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Mączki kostne i fosforytowe różni wygląd. W mączkach kostnych daje się zauważyć drobniutkie cząstki kości, które podczas spalania wydzielają zapach palonych włosów.
- Około 2 g nawozu umieścić w probówce, zalać wodą destylowaną, zakorkować, wstrząsnąć, a w przypadku istnienia części nierozpuszczalnych przesączyć przez sączek.
- W przesączu sprawdzić pH za pomocą papierka wskaźnikowego. W przesączu wodnym superfosfaty wykazują odczyn kwaśny ($\text{pH} = 2\text{--}3$), a obojętny fosforan amonu oraz mączki fosforytowe i kostne. Mączki fosforytowe mineralne i kostne burzą z kwasem solnym ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).
- Ponieważ nawozy fosforowe nie są jednorodnymi solami, a zawierają szereg związków o różnej rozpuszczalności, do wnioskowania o rozpuszczalności analizowanego nawozu upoważnia nie wizualne stwierdzenie, lecz wykonanie reakcji charakterystycznej w wyciągu z nawozu na jon H_2PO_4^- . Jeżeli otrzymamy reakcję pozytywną na jon H_2PO_4^- w wodzie, to znaczy, że nawóz się w niej rozpuszcza.
- W przesączu wodnym wykonać reakcję charakterystyczną na jon fosforanowy za pomocą mieszaniny magnezowej. W przypadku próby negatywnej w wodzie za pomocą mieszaniny molibdenowej wykonać reakcję po rozpuszczeniu w HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i przesączeniu. W przypadku uzyskania osadu wykonać reakcję na obecność jonów Ca^{2+} i NH_4^+ , pozwalające odróżnić nawozy fosforowe od zawierających fosfor nawozów wieloskładnikowych. Po stwierdzeniu, że badany nawóz jest superfosfatem, wykonać reakcję na obecność jonu SO_4^{2-} . Na podstawie ilości osadu siarczanu (VI) barowego zaliczyć superfosfat do pojedynczych lub potrójnych (mniej osadu).

Prezentacja i analiza wyników

Należy sporządzić sprawozdanie, które musi zawierać cel ćwiczenia, jego przebieg w formie tabelarycznej (tabela poniżej) oraz wnioski zawierające nazwy wykrytych nawozów fosforowych wraz z uzasadnieniem, co było podstawą ich określenia.

	Wygląd, barwa, zapach, pH, burzenie z HCl	
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		
Wykrywany jon/związek	Reakcja chemiczna	Wynik
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		

2.3. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów potasowych

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest identyfikacja dwóch nawozów potasowych. Zakres obejmuje ich rozpoznawanie na podstawie wyglądu, barwy, zapachu, rozpuszczalności, odczynu oraz analizy jakościowej.

2.3.1. Podstawy teoretyczne

Podział nawozów potasowych

Nawozy potasowe możemy podzielić według zawartości potasu na niskoprocentowe (do 200 kg $K_2O \cdot t^{-1}$) oraz wysokoprocentowe (powyżej 200 kg $K_2O \cdot t^{-1}$). Biorąc zaś pod uwagę ich skład chemiczny, dzielimy je na chlorkowe (potas w formie chlorku potasu) i siarczanowe (potas w formie siarczanu (VI) potasu).

Produkcja nawozów potasowych

Surowcami do produkcji nawozów potasowych są minerały tworzące złoża soli potasowych, np.: kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), sylwin (KCl), sylwinit ($KCl \cdot NaCl$) i langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$). Pokłady soli potasowych zawierają również minerały, które nie mają potasu. Minerały towarzyszące to najczęściej np.: gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), anhydryt ($CaSO_4$), halit (NaCl), biszofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) i kizeryt ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$).

Najważniejszymi nawozami potasowymi stosowanymi w kraju są **sole potasowe**. Różnią się one procentową zawartością potasu. Wysokoprocentowe sole potasowe otrzymuje się przez oczyszczenie surowych soli takimi metodami, jak flotacja, termiczna krystalizacja i elektryczna segregacja.

Metoda flotacyjna polega na rozdrobnieniu minerałów, które traktuje się następnie czynnikiem flotującym i niewielką ilością wody (nośnik czynnika flotującego). Kryształy chlorku potasu gromadzą się na górze roztworu razem z powstałą pianą. Chlorek sodu i inne zanieczyszczenia pozostają w dolnej części roztworu. Chlorek potasu separuje się od roztworu za pomocą filtrów i wirówek oraz poddaje suszeniu.

W przypadku **termicznej krystalizacji** wykorzystuje się różnicę w rozpuszczalności KCl i innych związków pod wpływem wzrostu temperatury wody. Najpierw uzyskuje się roztwór nasycony soli potasowych, a następnie wytrąca się z niego chlorek potasu. Zanieczyszczenia, głównie chlorek sodu, pozostają w roztworze.

Podstawą **metody elektrycznej segregacji** jest proces kondycjonowania, który polega na nadaniu kryształom chlorku potasu ładunku ujemnego, a chlorkowi sodu dodatniego. Związki te rozdziela się następnie w polu elektrycznym.

Otrzymywanie **siarczanu (VI) potasu** metodą termicznej krystalizacji z surowych soli potasowych poprzedzone jest przeprowadzeniem znajdujących się w złożu chlorków w siarczany. Następnie siarczan (VI) potasu jest oddzielany od roztworu dzięki jego słabej rozpuszczalności w niskiej temperaturze. Nawóz ten można również otrzymać w reakcji kwasu siarkowego (VI) z chlorkiem potasu. **Kalimagnezja** ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$) jest produkowana z kizerytu ($MgSO_4 \cdot H_2O$) lub langbeinitu ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$). Otrzymywanie z kizerytu polega na jego rozpuszczeniu w gorącej wodzie i dodaniu chlorku potasu po obniżeniu temperatury roztworu. **Kainity** (nawozy potasowe niskoprocentowe) produkuje się przez zmielenie surowych soli potasowych, więc skład tych nawozów jest zależny od charakteru danego złoża. Oprócz potasu zawierają one różne domieszki (Mg, S i mikroelementy). Do wad tych nawozów należą wysoka zawartość chlorku sodu oraz wysokie koszty transportu.

W tabeli 2.3 przedstawiono wybrany asortyment nawozów potasowych produkowanych w kraju.

TABELA 2.3. Asortyment nawozów potasowych produkowanych w Polsce

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Główny składnik	Zawartość potasu [%]		Inne składniki
			K ₂ O	K	
Sól potasowa	granulowana, przedsiewnie	KCl	60	49,8	fosforany amonu, siarczan potasu, amonu, wapnia, magnezu, kizeryt, fosforyt i inne
Sól potasowa	granulowana, przedsiewnie	KCl	40	33,2	7,5% CaO; 4% MgO; 4,8% S
Kainit magnezowy	krystaliczny proszek, przedsiewnie	KCl	9	7,5	4% MgO; 26,7% Na; 3,2% S
Siarczan potasu	granulowana, uniwersalnie	K ₂ SO ₄	50	41,5	–

ŹRÓDŁO: oprac. własne na podstawie ofert z internetu.

Właściwości

Nawozy potasowe dobrze rozpuszczają się w wodzie. Sole potasowe są w niewielkim stopniu higroskopijne, z wyjątkiem soli zawierających duże ilości chlorku sodu. Nawozy siarczanowe nie są higroskopijne. Sole potasowe są dostępne w postaci granulowanej, drobnokrystalicznej, grubokrystalicznej i płytek. Mogą one mieć zabarwienie jasnoszare, różowe bądź różowoczerwone. Nawozy siarczanowe i kainity mają budowę drobnokrystaliczną, ziarnistą lub są granulowane.

Przemiany w glebie i stosowanie

Jony potasowe ulegają w glebie sorpcji biologicznej, wymiennej oraz niewymiennej (retrogradacji).

Retrogradacja potasu polega na wnikaniu jonów K^+ do przestrzeni międzypakietowej niektórych minerałów ilastych (np. wermikulit, illit). Proces ten redukuje wykorzystanie potasu przez rośliny (w pierwszym roku po zastosowaniu wykorzystanie to kształtuje się na poziomie 60%), ale jednocześnie zabezpiecza jon potasowy przed wymyciem w głąb gleby. Sorpcja niewymienna zachodzi na glebach o niewielkiej zawartości potasu, szczególnie w przypadku, gdy jego udział w kationowej pojemności sorpcyjnej jest mniejszy niż 5%.

Na glebach lekkich nawozy potasowe należy stosować w niewielkich dawkach, aby zminimalizować wymycie jonu K^+ . Większe dawki tego typu nawozów, bez obaw o straty potasu na skutek wymycia, można stosować na gleby ciężkie, z rozbudowanym kompleksem sorpcyjnym.

Niekiedy potas wnosi się do gleby jednorazowo w dużych dawkach, raz na kilka lat. Nawożenie tego typu nie jest polecane w przypadku roślin pastewnych i użytków zielonych, ponieważ luksusowe pobieranie potasu obniża ich jakość.

W przypadku roślin wrażliwych na wysoką zawartość chlorków w glebie (np. chmiel, len, tytoń, ziemniak) zaleca się stosowanie nawozów potasowych siarczanowych. Jeśli nawozy tego typu nie są dostępne, można wykorzystać nawozy chlorkowe, ale co najmniej dwa–trzy tygodnie przed siewem roślin. W ten sposób chlorki zostaną wymyte w głąb profilu glebowego, gdyż nie ulegają sorpcji wymiennej.

Nawozów potasowych niskoprocentowych nie należy stosować na glebach ciężkich, gdyż duża zawartość sodu działa peptyzująco na koloidy glebowe, pogarszając właściwości fizyczne tych gleb.

2.3.2. Metodyka

Wykrywanie jonu K^+

Potas wytrąca się w roztworze wodnym za pomocą odczynnika Biilmana (10-procentowy roztwór azotynokobaltanu III sodu). Powstaje żółty osad azotynokobaltanu III sodowo-potasowego.

Wykrywanie jonu Mg^{2+}

Wykrywa się go po całkowitym wytrąceniu wapnia 4-procentowym roztworem szczawianu amonu. Szczawian magnezu jest rozpuszczalny na gorąco, a szczawian wapnia nie. Po oddzieleniu na sączku szczawianu wapnia w przesączu można stwierdzić obecność jonów magnezu. W tym celu do roztworu dodać kolejno roztwory $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4Cl o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i NaH_2PO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały krystaliczny osad fosforanu magnezowo-amonowego ($MgNH_4PO_4$) nierozpuszczalny w środowisku zasadowym i rozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu Cl^-

Do wodnego przesączu dodać roztworu $AgNO_3$ o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wytrąca się biały osad chlorku srebra, który jest nierozpuszczalny w kwasach, a rozpuszczalny w amoniaku.

Wykrywanie jonu SO_4^{2-}

Do klarownego wodnego przesączu dodać roztwór $BaCl_2$ o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały osad $BaSO_4$ nierozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu Na^+

Drucik platynowy zanurzony w roztworze barwi płomień palnika na żółto.

2.3.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

- Określić wygląd, barwę, zapach próbek.
- Około 2 g nawozu umieścić w probówce, zalać wodą destylowaną, zakorkować, wstrząsnąć. Wszystkie związki chemiczne zawierające potas i magnez występujące w nawozach potasowych są rozpuszczalne w wodzie. Niektóre z tych związków (np. K_2SO_4) są trudniej rozpuszczalne w wodzie niż KCl . Jeśli nawóz nie rozpuści się całkowicie, należy go podgrzać, a następnie przesączyć. W przesączu oznacza się K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} oraz Na^+ .

Prezentacja i analiza wyników

Należy sporządzić sprawozdanie, które musi zawierać cel ćwiczenia, jego przebieg w formie tabelarycznej (tabela poniżej) oraz wnioski zawierające nazwy wykrytych nawozów potasowych wraz z uzasadnieniem, co było podstawą ich określenia.

	Wygląd, barwa, zapach	
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		
Wykrywany jon/związek	Reakcja chemiczna	Wynik
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		

2.4. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest identyfikacja dwóch nawozów wapniowych i/lub wapniowo-magnezowych. Zakres obejmuje ich rozpoznawanie na podstawie wyglądu, barwy, zapachu, rozpuszczalności, odczynu oraz analizy jakościowej.

2.4.1. Podstawy teoretyczne

Podział nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych

Według składu chemicznego nawozy tego rodzaju dzielimy na wapniowe (tlenki lub węglany), wapniowo-magnezowe (tlenki lub węglany) oraz wapniowo-krzemianowo-magnezowe. Natomiast z rolniczego punktu widzenia możemy je podzielić na wolno (węglany i krzemiany) i szybko działające (tlenkowe i wodorotlenkowe).

Nawozy tego typu mają przede wszystkim doprowadzić odczyn gleby do wartości optymalnej dla danego rodzaju uprawy. Ich stosowanie wpływa też korzystnie na właściwości fizykochemiczne i biologiczne gleby.

O wartości nawozowej grupy nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych decyduje tzw. ogólna alkaliczność, której wartość, niezależnie od składu i formy nawozu, podaje się w $\text{kg CaO}\cdot\text{t}^{-1}$. Nawozy zawierające związki magnezu odkwaszają gleby w większym stopniu niż te ze związkami wapnia. Można to wyjaśnić

na przykładzie tlenku magnezu i wapnia. Masa molowa tlenku magnezu wynosi $40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, natomiast tlenku wapnia – $56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Do neutralizacji tej samej ilości jonów wodorowych potrzebujemy zatem mniejszej ilości tlenku magnezu, co wynika ze stechiometrii reakcji chemicznej. Jego zdolność do odkwaszania gleby jest 1,4 razy wyższa ($56 : 40 = 1,4$) od siły odkwaszania tlenku wapnia.

Produkcja nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych

Nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe produkuje się z **wapieni** (skały węglanowe wapniowe) i **dolomitów** (skały węglanowe wapniowo-magnezowe). Skały tego rodzaju występują głównie na południu naszego kraju.

Produkcja nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych **węglanowych** polega na rozdrobnieniu surowca. Nawozy węglanowe wapniowo-magnezowe mogą zawierać także mikroelementy. Wytwarzanie nawozów w formie **tlenkowej** wymaga obróbki termicznej. Nawóz wapniowy tlenkowy produkuje się, wyprażając skały węglanowe w temperaturze $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, a wapno magnezowe tlenkowe, wypalając rozdrobniony dolomit. **Nawóz wapniowy tlenkowy** jest białym bezpostaciowym proszkiem o właściwościach żrących i pyłących. **Wapno magnezowe tlenkowe** jest nawozem o budowie drobnoziarnistej i barwie szarej.

Do odkwaszania gleb wykorzystuje się również produkty odpadowe z wielu gałęzi przemysłu. Przykładowo:

- wapno pokarbidowe – produkt uboczny w produkcji acetylenu ($650\text{--}700 \text{ kg CaO}\cdot\text{t}^{-1}$),
- wapno pocelulozowe – odpad w przemyśle celulozowo-papierniczym (około $400 \text{ kg CaO}\cdot\text{t}^{-1}$),
- wapno defekacyjne – produkt odpadowy z cukrowni ($150\text{--}300 \text{ kg CaO}\cdot\text{t}^{-1}$),
- wapno magnezowe tlenkowe 50% – odpad z hut cynku ($300\text{--}400 \text{ kg CaO}\cdot\text{t}^{-1}$, $100\text{--}200 \text{ kg MgO}\cdot\text{t}^{-1}$).

W tabeli 2.4 przedstawiono wybrany asortyment nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych produkowanych w kraju.

TABELA 2.4. Asortyment nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych produkowanych w Polsce

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Główny składnik	Zawartość CaO/MgO [%]	Surowce
Nawóz wapniowy tlenkowy	pylista, przedsiewnie	CaO	60	skały wapienne
Wapno granulowane	granulowana, przedsiewnie	CaCO ₃	40	kreda, mączka węglanowa, kwasy humusowe, węgiel brunatny
Nawóz wapniowy	granulowana, przedsiewnie	CaCO ₃	50–55	mączka wapienna

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Główny składnik	Zawartość CaO/MgO [%]	Surowce
Wapno granulowane	granulowana, przedsiewnie	CaCO ₃	52	mączka wapienna
Wapno magnezowe	granulowana, przedsiewnie	CaCO ₃ MgCO ₃	30,8/20,2	mączka magnezowa
Luboplon Cal-Mag	granulowana, przedsiewnie	CaCO ₃ ·MgCO ₃	27/16	skała dolomitowa, siarczan wapnia, siarczan magnezu

ŹRÓDŁO: oprac. własne na podstawie ofert z internetu.

Przemiany w glebie i stosowanie

Związki wapnia i magnezu występujące w formie tlenków, węglanów i krzemianów mają zdolność odkwaszania gleby, ponieważ w wyniku ich przemian powstają jony OH⁻ lub HCO₃⁻, które wiążą jony wodorowe. W ten sposób powstają woda oraz kwas węglowy, czyli związki, które dysocjują w znikomym stopniu. Szybkość przemian nawozów, które prowadzą do wytworzenia jonów OH⁻ lub HCO₃⁻, czyli tempo odkwaszania, jest uzależnione od ich formy.

Tlenki wapnia i magnezu reagują w glebie bardzo szybko z wodą, tworząc wodorotlenki lub wodorowęglany w reakcji z kwasem węglowym. Węglany i krzemiany magnezu i wapnia tylko nieznacznie rozpuszczają się w wodzie. Przechodzą one w aktywne formy bardzo wolno. Proces ten zachodzi pod wpływem kwasu węglowego bądź innych kwasów organicznych i mineralnych zawartych w roztworze glebowym. Powstałe wodorowęglany węglany wapnia i magnezu dysocjują albo ulegają hydrolizie. Przebieg kolejnych procesów związanych z odkwaszaniem gleby jest identyczny jak w przypadku tlenkowych form nawozów.

Na gleby ciężkie, o dużych zdolnościach buforowych należy stosować nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe szybko działające. Nawozów węglanowych i krzemianowych używa się na gleby lekkie. Stosowanie nawozów tlenkowych na gleby lekkie prowadzi do szybkiej zmiany odczynu, co wpływa niekorzystnie na plonowanie roślin, przyczynia się do przesuszenia gleby i szybkiej mineralizacji materii organicznej. Dawki nawozów do odkwaszania określa się na podstawie potrzeb wapnowania gleb. Istnieje wiele metod określania potrzeb wapnowania: na podstawie kwasowości hydrolitycznej, na podstawie pH_{KCl} i kategorii agronomicznej gleby, metoda inkubacyjna, metody miareczkowania gleby, metody z zastosowaniem buforów oraz metody polowe (w warunkach wieloletniego doświadczenia polowego). Częstotliwość odkwaszania zależy w znacznym stopniu od wrażliwości uprawianych roślin na niski odczyn gleby. Nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe wymagają wymieszania z glebą. Ich stosowanie wpływa pozytywnie nie tylko na odczyn gleby, lecz także na efektywność nawożenia roślin azotem, fosforem, potasem oraz mikroelementami.

2.4.2. Metodyka

Wykrywanie jonu Ca^{2+}

Do roztworu dodajemy kilka kryształków NH_4Cl . Jeśli roztwór jest kwaśny, zobojętnia się go wodą amoniakalną ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (w przypadku dodania zbyt dużej ilości $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – tworzą się galaretowate osady wodorotlenków glinu, żelaza itp. – użyć $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworu kwasu octowego, dodając aż do momentu rozpuszczenia się osadów). Następnie roztwór podgrzać (w zlewce z wodą) do wrzenia i dodać 4-procentowy roztwór szczawianu amonu. Wytrąca się biały osad szczawianu wapnia, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, a rozpuszczalny w mocnych kwasach mineralnych (np. HCl).

Wykrywanie jonu Mg^{2+}

Wykrywa się go po całkowitym wytrąceniu wapnia szczawianem amonu. Szczawian magnezu jest rozpuszczalny na gorąco, a szczawian wapnia nie. Po oddzieleniu na sączku szczawianu wapnia w przesączu można stwierdzić obecność jonów magnezu. W tym celu do roztworu dodać kolejno roztwory $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4Cl o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i NaH_2PO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały, krystaliczny osad fosforanu magnezowo-amonowego (MgNH_4PO_4), nierozpuszczalny w środowisku zasadowym i rozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu SO_4^{2-}

Do klarownego przesączu dodać roztwór BaCl_2 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały osad BaSO_4 nierozpuszczalny w kwasach.

2.4.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

- Określić wygląd i barwę próbek nawozów.
- Około 1 g nawozu umieścić w probówce, zalać wodą destylowaną do połowy, zakorkować, wstrząsnąć i przesączyc przez sączek.
- W przesączu sprawdzić pH za pomocą papierka wskaźnikowego. Nawozy w formie tlenkowej, wodorotlenkowej i mieszane mają odczyn zasadowy (pH około 10), a węglanowe i krzemianowe obojętne.
- Zbadać obecność węglanów. Do próbki wsypać około 1 g nawozu i zalać kwasem solnym ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Intensywne burzenie świadczy o obecności węglanów.
- Wykonać reakcje charakterystyczne na jony Ca^{2+} i Mg^{2+} – w wyciągu wodnym dla formy tlenkowej i kwaśnym ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$) dla form węglanowej i krzemianowej.

- Wykonać reakcję charakterystyczną na jon SO_4^{2-} .
- Sprawdzić obecność krzemianów. Do wyciągu wodnego dodać $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ – tworzenie się dużej ilości galaretowatego osadu (kwas metakrzemowy) świadczy o obecności krzemianów.

Prezentacja i analiza wyników

Należy sporządzić sprawozdanie, które musi zawierać cel ćwiczenia, jego przebieg w formie tabelarycznej (tabela poniżej) oraz wnioski (dokładne określenie nazwy nawozu na podstawie analizy jakościowej nie jest możliwe; dlatego należy przyporządkować nawóz do odpowiedniej grupy – tlenkowe i wodorotlenkowe, węglanowe, magnezowe, węglanowo-tlenkowe, wapniowo-magnezowe, krzemianowe). Do analizy wyników można wykorzystać dostępną literaturę (m.in. Filipek, 1999; Kuszelewski, 1998).

	Wygląd, barwa, pH, burzenie z HCl	
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		
Wykrywany jon/związek	Reakcja chemiczna	Wynik
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		

2.5. Rozpoznawanie i analiza chemiczna nawozów wieloskładnikowych

Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest identyfikacja dwóch nawozów wieloskładnikowych. Zakres obejmuje ich rozpoznawanie na podstawie wyglądu, barwy, zapachu, rozpuszczalności, odczynu oraz analizy jakościowej.

2.5.1. Podstawy teoretyczne

Podział nawozów wieloskładnikowych

Nawozami wieloskładnikowymi nazywamy nawozy, które zawierają co najmniej dwa z trzech podstawowych składników pokarmowych (N, P, K). Mogą one również zawierać magnez i mikroelementy.

Pod względem technologii wytwarzania możemy je podzielić na mieszane, złożone i kompleksowe. Natomiast biorąc pod uwagę zawartość podstawowych składników, dzielimy na fosforowo-potasowe, azotowo-potasowe, azotowo-fosforowe i azotowo-fosforowo-potasowe.

Produkcja nawozów wieloskładnikowych

Nawozy mieszane uzyskuje się przez mechaniczne wymieszanie przynajmniej dwóch nawozów pojedynczych w dowolnych proporcjach. Można je przygotować także samodzielnie w gospodarstwie, co poprawia organizację pracy i obniża koszty nawożenia.

Nawozy wieloskładnikowe złożone produkuje się na drodze reakcji chemicznych, dlatego charakteryzują się one stałym składem stechiometrycznym i wysoką zawartością składników pokarmowych (ich źródłami są kation i anion związku, który jest głównym komponentem nawozu).

Nawozy wieloskładnikowe kompleksowe wytwarzane są z dużym udziałem procesów chemicznych, ale proporcje między składnikami pokarmowymi są zróżnicowane, co pozwala na dostosowanie składu nawozu do zasobności gleby, potrzeb pokarmowych roślin czy okresu jego stosowania. Nawozy kompleksowe, w zależności od formy azotu, dzielimy na nawozy typu **amofos** (azot zawarty jest w formie NH_4^+), **nitrofos** (azot w postaci NO_3^-) i **ureafos** (azot w postaci NH_2).

Do nawozów **wieloskładnikowych złożonych** należy **saletra potasowa**. Jest to nawóz zawierający $460 \text{ kg K}_2\text{O}\cdot\text{t}^{-1}$ oraz $137 \text{ kg N}\cdot\text{t}^{-1}$. Związek ten produkuje się w reakcji KCl z HNO_3 . **Fosforany amonu** otrzymuje się w reakcji zobojętniania kwasu fosforowego (V) amoniakiem. Zależnie od proporcji wykorzystanych substratów otrzymuje się diwodorofosforan amonu lub mieszaninę diwodorofosforanu i fosforanu diamonowego. Nawozy te często są także wykorzystywane jako surowce do produkcji całego szeregu nawozów kompleksowych.

W produkcji nawozów **wieloskładnikowych kompleksowych** wykorzystuje się następujące surowce:

- amoniak, mocznik i kwas azotowy (V),
- apatyty i fosforyty,
- wysokoprocetowe sole potasowe,
- magnezyty i dolomity jako źródło magnezu.

W procesie produkcyjnym wykorzystuje się również kwas siarkowy (VI), parę wodną, i wodę.

Nazwa nawozu wieloskładniowego zawiera w sobie informację na temat zawartości składników pokarmowych w 100 kg. Podaje się ją w formie proporcji N : P₂O₅ : K₂O : MgO, np. nawóz NPK–Mg 5–18–15–3 zawiera w 100 kg 5 kg azotu w przeliczeniu na N, 18 kg fosforu w przeliczeniu na P₂O₅, 15 kg potasu w przeliczeniu na K₂O i 3 kg magnezu w przeliczeniu na MgO.

W tabeli 2.5 przedstawiono wybrany asortyment nawozów wieloskładnikowych produkowanych w kraju.

TABELA 2.5. Asortyment nawozów wieloskładnikowych produkowanych w Polsce

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Skład chemiczny	Zawartość składników pokarmowych [%]			Inne składniki
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
Nawozy mieszane						
Agrafoska	granulowana, przedsiewnie	KCl, Ca(H ₂ PO ₄) ₂	–	24	24	6% CaO
Agrafoska PK(Ca)	granulowana, przedsiewnie	KCl, Ca(H ₂ PO ₄) ₂	–	16	36	4% CaO
Nawozy kompleksowe						
Polifoska krzem	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl	6	12	34	4% S, 0,5% Si
Polifoska 21	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ CO(NH ₂) ₂ MgCO ₃	21	0,5	–	24% MgO, 14% S
Polifoska 6	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl	6	20	30	2,8% S
Polifoska 8	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl	8	24	24	3,6% S
Polifoska 5	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl, MgCO ₃	5	15	30	3,2% S
Polifoska tytan	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl	6	25	25	2% S, 0,5% Fe, 0,05% Zn

Nazwa nawozu	Forma i termin stosowania	Skład chemiczny	Zawartość składników pokarmowych [%]			Inne składniki
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
Polifoska plus	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl, MgCO ₃	5	10	20	7% MgO, 3,6% S
Polifoska petroplon B	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl, MgCO ₃	5	10	30	3% MgO, 3,6% S, 0,1% B
Polifoska start	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ KCl, MgCO ₃ , CO(NH ₂) ₂ K ₂ SO ₄	12	11	18	2,7% MgO, 11,6% S, 0,015% B, 0,5% Fe, 0,05% Zn
Amofoska® 5	granulowana, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ SO ₄ , KCl Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	5	10	25	4% CaO, 5,6% S, 0,1% B
Amofoska® 4	granulowana, przedsiewnie	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ SO ₄ , KCl	4	16	18	4% CaO, 4% S, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn
Nawozy złożone						
Saletra potasowa	krystaliczna, przedsiewnie	KNO ₃	13,7	–	46,3	–
Fosforan jednoamonowy	krystaliczny proszek, uniwersalnie	NH ₄ H ₂ PO ₄	12	61,4	–	–
Polidap NP (S)	granulowana, przedsiewnie	(NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄	18	46	–	2% S

Znak towarowy Amofoska® jest własnością Grupy Azoty (Zakłady Fosforowe Gdańsk Sp. z o.o.).

ŹRÓDŁO: oprac. własne na podstawie oferty z internetu.

Przemiany w glebie i stosowanie

Nawozy wieloskładnikowe mieszane produkuje się w postaci granulowanej, pylistej lub kruszywa. Mogą one zawierać mikroelementy, a nawet herbicydy. Nawozy złożone i kompleksowe są dostępne w formie granulowanej, co zapewnia regularny kształt, jednorodność wymiarową, dużą wytrzymałość mechaniczną, odporność na wilgoć i zbrzydlanie się.

Składniki pokarmowe zawarte w nawozach wieloskładnikowych ulegają takim samym przemianom jak w przypadku nawozów pojedynczych. Najmniej dostępny dla roślin jest magnez, ponieważ w większości nawozów tego typu znajduje się

on w formie związków bardzo słabo rozpuszczalnych w wodzie (dolomit i magnezyt). Nawozy wieloskładnikowe stosuje się przeważnie przedsięwzię, wymagają one wymieszania z glebą.

Najważniejsze zalety nawozów wieloskładnikowych to m.in.:

- duża efektywność nawożenia, gdyż składniki pokarmowe zawarte są w formach przyswajalnych,
- nie zawierają domieszek, które wpływają negatywnie na jakość roślin i właściwości fizykochemiczne gleby,
- eliminacja ujemnego wpływu nawożenia jednostronnego,
- wysoka zawartość czystego składnika, co przekłada się na niskie koszty magazynowania, transportu i stosowania.

Do wad nawozów wieloskładnikowych należy zaliczyć:

- ten sam termin wysiewu i taką samą technikę stosowania wszystkich składników zawartych w nawozie,
- większy koszt produkcji 1 kg czystego składnika pokarmowego w porównaniu z nawozami pojedynczymi,
- składniki pokarmowe zawarte są w określonym stosunku (N:P:K), co utrudnia ich wykorzystywanie w proporcjach dostosowanych do wymagań pokarmowych roślin i zasobności gleby.

2.5.2. Metodyka

Wykrywanie jonu NH_4^+

Do około 2 cm³ przesącza dodać tyle samo roztworu 2 mol·dm⁻³ NaOH i ogrzewać (w zlewce z wodą). Wydzielający się amoniak wykrywa się po zapachu lub zwilżonym papierkiem wskaźnikowym (w obecności NH_3 barwi się na niebiesko).

Wykrywanie jonu NO_3^-

Do około 2 cm³ przesącza dodać kilka kryształków FeSO_4 i wstrząsnąć, następnie wlać ostrożnie po ścianie stężony H_2SO_4 . Na granicy faz między badanym roztworem i stężonym H_2SO_4 następuje utlenienie Fe^{2+} do Fe^{3+} , a N-NO_3^- redukuje się do tlenku azotu (II). Tlenek azotu (II) reaguje z nadmiarem FeSO_4 , dając siarczan nitrozylożelazowy tworzący brunatną obrączkę.

Wykrywanie jonu Ca^{2+}

Jeśli roztwór jest kwaśny, zubożętnia się go wodą amoniakalną ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) o stężeniu 2 mol·dm⁻³. Następnie roztwór podgrzać i dodać 4-procentowy roztwór szczawianu amonu. Wytrąca się biały osad szczawianu wapnia, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, a rozpuszczalny w mocnych kwasach mineralnych (np. HCl).

Wykrywanie jonu Mg^{2+}

Wykrywa się go po całkowitym wytrąceniu wapnia szczawianem amonu. Szczawian magnezu jest rozpuszczalny na gorąco, a szczawian wapnia nie. Po oddzieleniu na sączku szczawianu wapnia w przesączu można stwierdzić obecność jonów magnezu. W tym celu do roztworu dodać kolejno roztwory $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4Cl o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i NaH_2PO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały, krystaliczny osad fosforanu magnezowo-amonowego ($MgNH_4PO_4$), nierozpuszczalny w środowisku zasadowym i rozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu SO_4^{2-}

Do klarownego przesączu dodać roztwór $BaCl_2$ o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – wytrąca się biały osad $BaSO_4$ nierozpuszczalny w kwasach.

Wykrywanie jonu Na^+

Drucik platynowy zanurzony w roztworze barwi płomień palnika na żółto.

Wykrywanie jonu K^+

Potas wytrąca się w roztworze wodnym za pomocą odczynnika Biilmana (10-procentowy roztwór azotynokobaltanu III sodu). Powstaje żółty osad azotynokobaltanu III sodowo-potasowego.

Reakcja biuretowa (wykrywanie mocznika)

Do suchej parowniczkii wsypać niewielką ilość nawozu (kilka granulek) i ogrzewać przez 1–2 min w celu stopienia. W trakcie ogrzewania wydziela się amoniak i powstaje biuret, który wykrywa się, zadając ostudzoną i rozpuszczoną w wodzie substancję $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworem $NaOH$ i $CuSO_4$ (1%). Powstaje fioletoworóżowe zabarwienie.

Wykrywanie jonu $H_2PO_4^-$

Do wodnego roztworu nawozu dodać zasadowej mieszaniny magnezowej. O obecności fosforanów świadczy powstanie białego, krystalicznego osadu fosforanu magnezowo-amonowego, rozpuszczalnego w mocnych kwasach.

Wykrywanie jonu Cl^-

Do wodnego przesączu dodać roztworu $AgNO_3$ o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wytrąca się biały osad chlorku srebra, który jest nierozpuszczalny w kwasach, a rozpuszczalny w amoniaku.

Wykrywanie jonu PO_4^{3-}

Do kwaśnego roztworu nawozu dodać mieszaniny molibdenowej. O obecności fosforanów świadczy powstanie żółtego, krystalicznego osadu rozpuszczalnego w wodrotenku amonowym.

2.5.3. Przebieg ćwiczenia

Opis stanowiska badawczego i przebieg realizacji eksperymentu

- Określić wygląd, barwę próbek nawozów oraz burzenie z HCl (około 1 g nawozu zalać HCl).
- Około 2 g nawozu umieścić w probówce, zalać wodą destylowaną, zakorkować, wstrząsnąć, a w przypadku istnienia części nierozpuszczalnych przesączyć przez sączek.
- W przesączu sprawdzić pH za pomocą papierka wskaźnikowego.
- W wyciągu wodnym oznaczyć następujące jony: NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} i wykonać reakcję na mocznik.
- W wyciągu HNO_3 (około 1 g nawozu rozpuścić w 5 cm^3 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3) oznaczyć następujące jony: PO_4^{3-} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} .

Prezentacja i analiza wyników

Należy sporządzić sprawozdanie, które musi zawierać cel ćwiczenia, jego przebieg w formie tabelarycznej (tabela poniżej) oraz wnioski zawierające nazwy wykrytych nawozów wieloskładnikowych wraz z uzasadnieniem, co było podstawą ich określenia.

	Wygląd, barwa, pH, burzenie z HCl	
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		
Wykrywany jon/związek	Reakcja chemiczna	Wynik
Próbka nr 1		
Próbka nr 2		

Literatura

1. Białousz S., Skłodowski P. (1996), *Ćwiczenia z gleboznawstwa i ochrony gruntów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
2. Brodowska M.S. (2013), *Nawożenie mineralne jako czynnik determinujący wpływ siarki na plonowanie, skład chemiczny i jakość roślin uprawnych*, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Lublin.
3. Brożek S. (2017), *Gleboznawstwo leśne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków.
4. Dobrzański B., Zawadzki S. (1995), *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa.
5. Filipek T. (red.), (1999), *Podstawy i skutki chemizacji agroekosystemów*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Lublinie, Lublin.
6. Fotyma M., Mercik S. (1995), *Chemia rolna*, PWN, Warszawa.
7. Gorlach E., Mazur T. (2001), *Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin*, PWN, Warszawa.
8. Greinert A. (1998), *Przewodnik do ćwiczeń z gleboznawstwa i ochrony gleb*, Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra.
9. Grzebisz W. (2015), *Nawożenie roślin uprawnych*, t. 2, PWRiL, Warszawa.
10. Jakubus M. (2021), *Wybrane zagadnienia z gleboznawstwa i chemii rolnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań.
11. Kabała C., Charzyński P., Chodorowski J., Drewnik M., Glina B., Greinert A., Hulisz P., Jankowski M., Jonczak J., Łabaz B., Łachacz A., Marzec M., Mazurek R., Mendyk Ł., Musiał P., Musielok Ł., Smreczak B., Sowiński P., Świtoniak M., Uzarowicz Ł., Waroszewski J. (2019), *Systematyka gleb Polski*, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Wrocław-Warszawa.
12. *Klasyfikacja* (2009), *Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008*, „Roczniki Gleboznawcze”, t. 60, nr 2, s. 5–16.
13. Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E. (2012), *Chemia środowiska*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Wrocław.
14. Kononowa M. (1968), *Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań*, PWRiL, Warszawa.
15. Krauze A. (1998), *Ćwiczenia specjalistyczne z ochrony środowiska przyrodniczego*, Wydawnictwo Akademii Rolniczo-Technicznej, Olsztyn.
16. Kuszelewski L. (red.), (1998), *Chemia rolna – przewodnik do ćwiczeń*, Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa.
17. Lityński T., Jurkowska H. (1982), *Żyzność gleby i odżywianie się roślin*, PWN, Warszawa.
18. Łoginow W. (1990), *Chemia rolna. Przewodnik do ćwiczeń dla studentów wydziału rolniczego i zootechnicznego*, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Bydgoszcz.

19. Marcinek J., Spychalski M. (1987), *Wpływ zawartości materii organicznej na fizyczne właściwości gleb hydromorficznych*, „Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu. Melioracje”, t. 7, z. 182, s. 19–33.
20. Mocek A. (red.), (2015), *Gleboznawstwo*, PWN, Warszawa.
21. Mocek A., Drzymała S., Maszner P. (1997), *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań.
22. Okruszko H., Zawadzki S. (1971), *Określenie ciężaru właściwego i porowatości gleb hydrogenicznych za pomocą równań regresji*, „Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie”, nr 2, s. 59–60.
23. Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z. (1991), *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
24. Rewut I.B. (1980), *Fizyka gleb*, PWRiL, Warszawa.
25. Sandbox (1990), *Sandbox and pressure membrane apparatuses for soil moisture characteristics determination*, Eijkelkamp, Giesbeek.
26. Szmidt-Jaworska A., Kopcewicz J. (2020), *Fizjologia roślin*, PWN, Warszawa.
27. Turski R. (1996), *Substancja organiczna i jej znaczenie w ekosystemach*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych”, z. 437, s. 375–381.
28. Tyszkiewicz Z., Czubaszek R., Roj-Rojewski S. (2019), *Podstawowe metody laboratoryjnej analizy gleby. Skrypt do zajęć laboratoryjnych z przedmiotu gleboznawstwo dla studentów kierunku architektura krajobrazu Politechniki Białostockiej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok.
29. Zawadzki S. (red.), (1999), *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa.

Spis tabel

Tabela 1.1. Podział frakcji granulometrycznych według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego i Normy Branżowej BN-78/9180-11 (obowiązujący do 2008 roku).....	10
Tabela 1.2. Podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (obowiązujący do 2008 roku).....	12
Tabela 1.3. Podział na kategorie agronomiczne gleb	14
Tabela 1.4. Podział utworów mineralnych na frakcje i podfrakcje granulometryczne.....	15
Tabela 1.5. Podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne według wagowej procentowej zawartości frakcji piaskowej, pyłowej i iłowej w częściach ziemistych	16
Tabela 1.6. Gęstość fazy stałej niektórych minerałów	23
Tabela 1.7. Gęstość fazy stałej, gęstość objętościowa i porowatość gleby w zależności od zawartości substancji organicznej	24
Tabela 1.8. Charakterystyka porowatości wybranych mineralnych utworów glebowych.....	27
Tabela 1.9. Potencjał wody glebowej wyrażony w różnych jednostkach	34
Tabela 1.10. Podział gleb w zależności od pH	53
Tabela 1.11. Ocena potrzeb wapnowania gleb	56
Tabela 1.12. Przyswajalne formy wybranych pierwiastków.....	63
Tabela 1.13. Ocena zawartości fosforu w glebach mineralnych metodą Egnera–Riehma	73
Tabela 1.14. Ocena zawartości potasu w glebach mineralnych metodą Egnera–Riehma	76
Tabela 2.1. Asortyment nawozów azotowych produkowanych w Polsce	84
Tabela 2.2. Asortyment nawozów fosforowych produkowanych w Polsce	91
Tabela 2.3. Asortyment nawozów potasowych produkowanych w Polsce	96
Tabela 2.4. Asortyment nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych produkowanych w Polsce.....	100
Tabela 2.5. Asortyment nawozów wieloskładnikowych produkowanych w Polsce	105

Spis rysunków

Rysunek 1.1. Krzywa sorpcji wody.....	35
Rysunek 1.2. Rodzaje pojemności wodnych gleb.....	36
Rysunek 1.3. Wpływ pH na przyswajalność składników pokarmowych oraz życie biologiczne gleby	54
Rysunek 1.4. Krzywe buforowe	59

