

ARKADIUSZ MUSIEROWICZ  
Katedra Gleboznawstwa SGGW

## ZAGADNIENIE KWASOWOŚCI GLEB

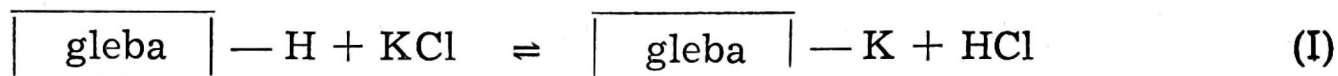
Ostatnio zaszły poważne zmiany w poglądach różnych badaczy na istotę kwasowości gleb. Uważam więc za celowe bliżej naświetlić to zagadnienie ciekawe zarówno z punktu widzenia teoretycznego, jak i praktycznego, które jednak, mimo licznych prac mu poświęconych, nie zostało jeszcze dotychczas całkowicie wyjaśnione.

### Kwasowość wymienna

Istnieją trzy hipotezy, starające się wyjaśnić zjawisko kwasowości wymiennej gleb.

Pierwsza hipoteza głosi, że o kwasowości wymiennej gleb decydują wyłącznie wymienne H-jony. Do stronników tej hipotezy można zaliczyć: Gedroica, Hissinka, Rice, Osugi i Wiegnera (5, 6, 23, 29, 30).

Według Gedroica (5, 6) kwasowość wymienna ujawnia się przy traktowaniu kwaśnych gleb roztworami obojętnych soli np. chlorku potasowego:



Zjawianie się związków glinu w roztworze chlorku potasowego ulegających następnie hydrolizie i dających kwas solny (HCl) jest wg Gedroica zjawiskiem wtórnym, wynikającym z oddziaływania na glebę H-jonów, ujawniających się w wyniku działania jonów potasowych na kwaśną glebę (patrz reakcja I), które to jony przeprowadzają do roztworu pewne ilości glinu.

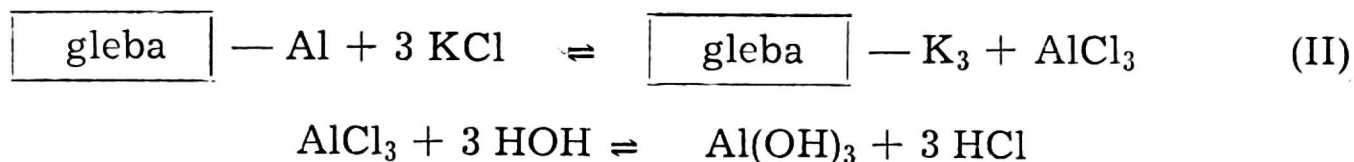
Występowanie H-jonów na powierzchni fazy stałej gleb kwaśnych potwierdzają wyniki badań Rice i Osugi (23), którzy znaleźli, że obecność zawieszanych w wodzie cząstek kwaśnej gleby (H-gleby) przyspiesza inwersję cukru. Szybkość tej inwersji w wodnych układach wzrasta ze wzrostem ilości kwaśnej zawiesiny glebowej. Ultrafiltraty bez zawiesiny glebowej tego działania nie wykazują.

Wiegner (29, 30) potwierdził wnioski Rice i Osugi, a poza tym podkreślił, że za obecnością wymiennych H-jonów w glebach kwaśnych przemawia także tzw. efekt suspensyjny, w wyniku którego na elektrody działają nie tylko H-jony roztworów ale również H-jony wymienne fazy

stałej gleb. Efekt suspensyjny Wiegnera (29, 30) jest ostatnio kwestionowany przez niektórych badaczy.

Za możliwością występowania wymiennych H-jonów w kwaśnych glebach przemawiają również badania Harwarda i Colemana (10), którzy stwierdzili, że przy kontaktowaniu się suspensji glin z H-kationem przechodzą z niego do tej gliny H-jony.

Według drugiej hipotezy o kwasowości wymiennej gleb decydują wyłącznie zawarte w nich wymienne Al-jony:



które zjawiają się najpierw w roztworze chlorku potasowego jako chlorek glinu, hydrolizujący następnie pod wpływem wody i dający kwas solny (reakcja II). Należy jednak podkreślić, że to twierdzenie o wyłączonej roli wymiennych Al-jonów w zjawisku dotyczącym kwasowości wymiennej nie jest w dostatecznym stopniu udokumentowane badaniami i jest kwestionowane przez wielu badaczy (5, 6, 22, 29).

Do stronników tej drugiej hipotezy należą Veitch (28), Daikuhara (4, 19, 21), Czernow (2, 3), Vageler (27), a w pewnym stopniu Kappen (12,13). Ten ostatni bowiem badacz przekonał się jednak następnie, że nie cała kwasowość wymienna gleb uwarunkowana jest wymiennymi Al-jonami, a że o niej decydują także H-jony różnych acidoidów glebowych, a w pierwszym rzędzie acidoidów kwasów huminowych, ujawniające się przy zetknięciu tych acidoidów z roztworami soli obojętnych (Neutralsalzzersetzung).

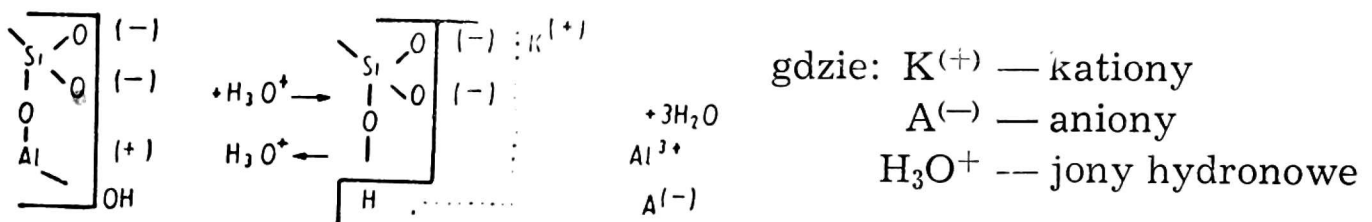
Według Czernowa (2, 3) za „teorią glinu wymiennego” przemawiają: 1) równowartość między wynikami miareczkowania kwasowości wymiennej w wyciągach roztworu chlorku potasowego z gleb a ilością Al-jonów znalezionych w tych wyciągach; 2) znacznie większa energia pochłaniania przez gleby Al-jonów w porównaniu do H-jonów.

Jeżeli chodzi o twierdzenie pierwsze Czernowa, należy zaznaczyć, że nie jest ono oparte na bezpośrednich, a więc przekonujących badaniach, a na pośrednich wynikach badań. Poza tym szereg badaczy podkreśla słusznie, że z gleb do wyciągów roztworu soli obojętnych (np. KCl) mogą przechodzić nie tylko Al-wymienne, o ile one zresztą występują w ogóle w glebach, ale również inne formy rozpuszczalnych związków glinu, podobnie jak z gleb węglanowych do roztworów soli obojętnych przechodzą nie tylko Ca-wymienne ale również Ca-kationy węglanu wapniowego.

Aleszin (1, 11) uważa, że w glebach mogą występować minerały ilaste z H-jonami zasorbowanymi niewymienne. W takich minerałach są osła-

bione wiązania między wchodzącymi w ich skład różnymi jonami i przy oddziaływaniu na te minerały wodnego roztworu chlorku potasowego ulegają one częściowemu rozpadowi i dają związki glinu różnej zasadowości o różnym stopniu dyspersji, które hydrolizując w wodnych roztworach wpływają pośrednio na wielkość kwasowości wymiennej gleb.

Di Gleria (7, 8, 22) twierdzi również, że zjawienie się jonów hydronowych —  $H_3O^+$ , tworzących się z protonów ( $H^+$ ) i jednej cząsteczki wody, może powodować częściowy rozpad minerałów ilastych a co za tym idzie, częściowe odczepianie się od ich siatki krystalicznej pewnej ilości Al-jonów, w wyniku czego stwierdzamy obecność tych jonów w roztworze chlorku potasowego:



Jeżeli chodzi o twierdzenie drugie Czernowa, głoszące, że energia wejścia Al-jonów jest wielokrotnie większa od energii wejścia H-jonów, to późniejsze wyniki badań Karpińskiego (14) a również badań przeprowadzonych pod kierunkiem Czernowa (15, 22) nie stwierdziły tak dużych różnic w energii wejścia omawianych jonów a więc nie potwierdziły wysuwanej przez niego koncepcji.

Wyniki więc badań Czernowa i jego współpracowników nie wyświetliły ostatecznie, jak początkowo sądzono, roli glinu wymiennego w zjawisku dotyczącym istoty kwasowości wymiennej. Nie mamy również innych badań, które przemawiałyby za przyjęciem hipotezy drugiej głoszącej że o kwasowości wymiennej gleb decydują wyłącznie zawarte w nich wymienne Al-jony.

Ostatni jednak wniosek nie wyklucza tego, że pewna część kwasowości wymiennej w glebach może być uwarunkowana obecnością w nich wymiennych Al-jonów. Za tym przemawiają ostatnie wyniki badań A. W. Sokołowa (26. 11) przeprowadzone z glebami darniowo-bielicowymi oraz czerwonoziemami stwierdzające, że z gleb tych przy ich kontaktowaniu się z Ca- i Ba-kationitami przechodzą do tych kationitów pewne ilości Al-jonów przy równoczesnym zmniejszaniu się ilości aktywnych jonów glinu w omawianych glebach.

Trzecia hipoteza głosi, że o kwasowości wymiennej ( $H'_w$ ) gleb decydują zarówno wymienne H-jony jak i wymienne ( $Al_w$ ) oraz ruchliwe ( $Al_r$ ) jony glinu (12, 13, 19, 22, 26).  $H'_w = H_w + Al_w + Al_r$ .

Według szeregu badaczy wymienne i „ruchliwe” jony glinu mogą występować tylko w glebach, które wykazują wartości  $pH < 5,5$ . Jeżeli w wyciągach soli obojętnych gleb o  $pH > 5,5$  stwierdzamy pewne nie-

znaczne ilości glinu to występuje on wtedy nie w formie kationów lecz anionów.

Trzecia hipoteza jest do pewnego stopnia wynikiem rozważań, dotyczących istoty kwasowości wymiennej gleb, które podano omawiając pierwszą i drugą hipotezę. Do stronników tej III-ej hipotezy można zaliczyć Kappena (12, 13), Remiezowa (22), Sokołowa (26, 11) oraz także Musierowicza (19).

Podsumowując wyniki dotychczasowych badań, dotyczące kwasowości wymiennej gleb stwierdzamy, że:

1) zjawisko kwasowości wymiennej w glebach nie jest jeszcze w dostatecznym stopniu wyjaśnione;

2) przy ujawnianiu się kwasowości wymiennej gleb biorą udział wymienne H-jony, ale brak jednak bezpośrednich danych, które wskazywałyby na to, że mogą one w pewnych glebach decydować wyłącznie o tej kwasowości;

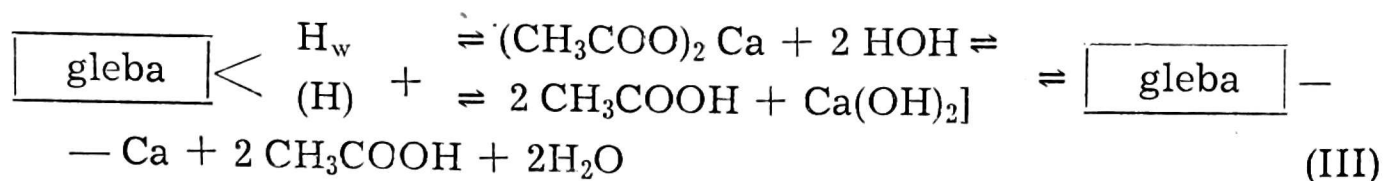
3) co się tyczy połączeń glinu, ujawniających się w roztworach soli obojętnych, którymi traktowano gleby kwaśne, to należy przypuszczać, że w grę mogą tu wchodzić zarówno jony wymienne glinu jak również „ruchliwe” jony glinu, pochodzące od różnych dotychczas niezbadanych związków glinu;

4) nie zostało dotychczas stwierdzone jaka część kwasowości wymiennej gleb uwarunkowana jest wymiennymi H-jonami i jaka wymiennymi oraz „ruchliwymi” Al-jonami.

### K w a s o w o ś ć   h y d r o l i t y c z n a

W glebach poza wymiennymi jonami wodorowymi ( $H_w$ ) oraz wymiennymi ( $Al_w$ ) — i „ruchliwymi” ( $Al_r$ )-jonami glinu, decydującymi o kwasowości wymiennej (patrz reakcja I i II), występują jeszcze jony wodorowe — (H) stosunkowo silnie związane z kompleksem sorpcyjnym gleb, które uzewnętrzniają się dopiero pod postacią słabo zdysocjowanego kwasu octowego, przy działaniu na gleby roztworów hydrolizujących octanów o odczynie alkalicznym.

Przy działaniu na gleby np. roztworu octanu wapnia (gleba : octan wapnia = 100 : 250) o pH 8,2 działa czynna część tej hydrolizującej soli tj.  $Ca(OH)_2$ :

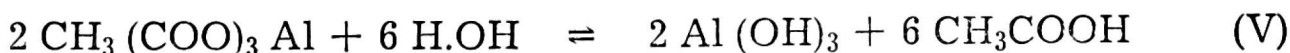
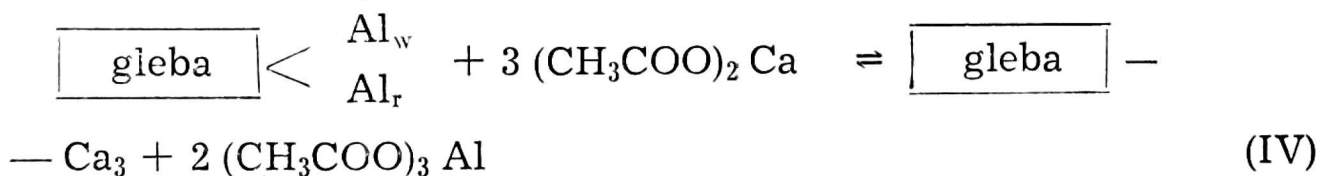


gdzie:  $H_w$  — jony wodorowe wymienne a więc dość luźno związane z kompleksem sorpcyjnym gleb.

(H) — jony wodorowe dość silnie związane z kompleksem sorpcyjnym gleb i uzewnętrzniające się przy działaniu na gleby roztworów octanów o odczynie alkalicznym.

Pod wpływem Ca-kationów tej zasady są wypierane z kompleksu sorpcyjnego gleb nie tylko stosunkowo luźno z nim związane  $H_w$  — ale również silniej związane i słabiej dysocjujące (H)-jony, nie ujawniające się przy oddziaływaniu na gleby kationów soli obojętnych (np. KCl). Wypierane z fazy stałej gleb  $H_w$ - i (H)-jony, względnie tylko (H)-jony, w przypadku gleb nie wykazujących kwasowości wymiennej, są neutralizowane przez OH-jony hydrolizującego octanu a w roztworze powstaje kwas octowy, ilość którego jest miernikiem tzw. kwasowości hydrolitycznej gleb. W glebach, w których występują wymienne i „ruchliwe” jony glinu, wpływają one również na wielkość kwasowości hydrolitycznej gleb. Ten wpływ jednak Al-jonów na wielkość kwasowości hydrolitycznej gleb może być różny, ponieważ uwarunkowany jest on, między innymi, różną ilością wymiennych i „ruchliwych” Al-jonów, przechodzących do roztworu octanu wapnia oraz końcowym odczynem ustalającym się w układzie gleba—roztwór octanu wapnia:

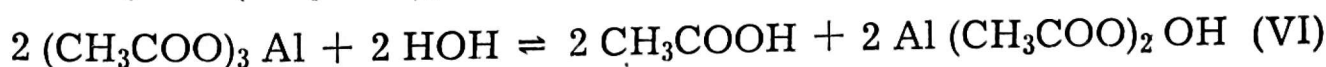
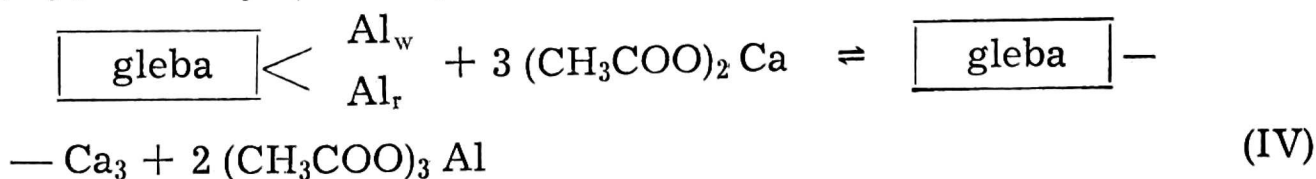
1. Wymienne i „ruchliwe” jony glinu w glebach reagują z octanem wapnia tak jak H-jony (reakcja III) i wpływają w identyczny sposób na wielkości kwasowości hydrolitycznej gleb. Przebieg reakcji:



a więc najpierw tworzy się rozpuszczalny octan glinu (IV), który następnie ulega hydrolizie, w wyniku której wytrąca się  $Al(OH)_3$  i wytwarza się kwas octowy (V). W wyciągach uzyskiwanych przy traktowaniu gleb octanem wapnia jonów glinu nie stwierdzamy.

Schemat ten (reakcja IV i V), jak zobaczymy dalej, nie odtwarza nam w pełni rzeczywistego mechanizmu reakcji, decydujących o zjawisku kwasowości hydrolitycznej w glebach.

2. Zawartę w glebach  $Al_w$ - i  $Al_r$ -jony przy działaniu na te gleby octanu wapnia wywierają przeważnie inny niż  $H_w$ - i (H)-jony wpływ (reakcja III) na wielkość kwasowości hydrolitycznej gleb, co odzwierciedlają nam następujące reakcje (IV i VI):



W pierwszej więc fazie reakcji podobnie jak w pkt 1) wytwarza się  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ , ale następnie związek ten reaguje z wodą różnie (patrz reakcja V i VI) dając częściowo nierozpuszcz.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i kwas octowy (V) a częściowo nierozpuszcz. lub trudno rozpuszczalny żel- $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$  i kwas octowy. Zrozumiałą jest rzeczą, że im więcej przy hydrolizie wytwarza się żelu zasadowego octanu glinu  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}]$  a mniej  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tym mniej uwalnia się kwasu octowego i tym mniejszą kwasowość hydrolityczną znajdujemy w glebach. Na ogół w glebach kwasowość hydrolityczna przewyższa kwasowość wymienną. Na tę kwasowość hydrolityczną (całkowitą) składa się czysta kwasowość hydrolityczna i tylko część kwasowości wymiennej, na co zwracają uwagę także M. Kac-Kacas (11) oraz Di Gleria [(8) — tab. III/9]. Trudno się jednak zgodzić z twierdzeniem M. Kac-Kacasa (11), że „Cała kwasowość hydrolityczna uwarunkowana jest jonami wodorowymi i dlatego też przy oznaczaniu kwasowości hydrolitycznej glinu nie stwierdzono”. Jest to sprzeczne bowiem z reakcjami IV, V i VI, ale nie wyklucza możliwości, że bardzo często (11) chociaż nie zawsze [(8) — tab. III/9] w wyciągach octanu wapnia z gleb nie znajdujemy, jak to podkreśla M. Kac-Kacas, jonów glinu wymiennych i „ruchliwych”. Wprawdzie kwasowość hydrolityczna w glebach przeważnie przewyższa kwasowość wymienną, co już podkreślałem poprzednio, ale zdarza się jednak, że w pewnych glebach, szczególnie w glebach zasobnych w glin wymienny i „ruchliwy” kwasowość hydrolityczna jest zbliżona do kwasowości wymiennej albo nawet od niej niższa, o czym świadczą między innymi dane A. Musierowicza i M. Tuszyńskiego (20), zestawione w tabeli 1.

Tabela 1

Nazwa gleby	Miejscowość	Próbka z głęb. w cm	pH w KCl	<0,002 mm	Próchnicy %	$\text{Al}_v$ i $\text{Al}_w$ mg równ.	S wg Kappena mg równ.	Kwasowość	
								hydrolityczna $H_h = 3y_1$	wymien- na $3,5x_1$
Gleba słabo zbielico-	Cisna	20—30	3,9	32	2,1	12,0	8,8	15,4	12,0
wana	Żubracze	40—50	4,0	32	n. o.	15,8	8,4	12,2	15,8
Gleba brunatna	Wisła	80—100	3,9	n. o.	n. o.	7,9	5,2	6,5	7,9

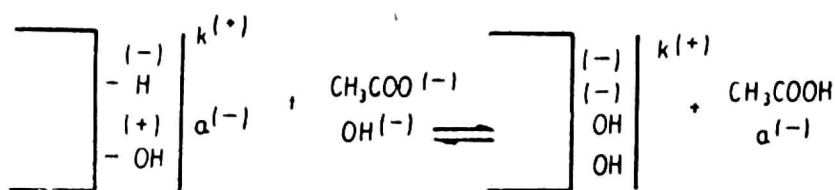
Zjawisko to (tabela 1) może być wytłumaczone przede wszystkim hydrolizą octanu glinu —  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ , która przebiega wtedy głównie lub wyłącznie, w myśl reakcji VI, w układzie gleba-roztwór octanu wapnia. Gorbunow (9) natomiast sądzi, że obniżanie kwasowości hydrolitycz-

nej jest wynikiem sorpcji przez bazoidy glebowe anionów kwasu octowego —  $\text{CH}_3\text{COHO}^-$  — z roztworu octanu wapnia. Te aniony wypierają z bazoidów równoważne ilości OH-jonów, a w konsekwencji tego uzyskujemy niższe niż można było oczekiwać wyniki oznaczeń kwasowości hydrolitycznej. Należy jednak podkreślić, że ta sorpcja anionów kwasu octowego przez bazoidy glebowe może być uważana tylko za jedną z przyczyn, ale nie główną i nie wyłączną, wpływających na zjawisko uzewnętrzniania się w glebach kwasowości hydrolitycznej.

Powyższy uproszczony pogląd na istotę kwasowości hydrolitycznej gleb, oparty głównie na założeniach Kappena, został następnie pogłębiony i uzupełniony koncepcjami Gedroica (5, 6), Mattsona (17, 22), Remiezowa (22), Gorbunowa (9), Di Glerii (7, 8), Kac-Kacasa (11) i innych. Badacze ci uważają, że o kwasowości hydrolitycznej gleb prócz  $\text{H}_w$ , (H),  $\text{Al}_w$  i  $\text{Al}_r$ -jonów mogą, wprawdzie w mniejszym stopniu, decydować także:

1. Specyficzne reakcje zachodzące w układzie część mineralna gleb — octan wapnia. Mechanizm tych reakcji podany jest przez Kac-Kacasa i Di Glerię (8).

Według Di Glerii (7, 8) o kwasowości hydrolitycznej części mineralnej gleb decydują aniony octanu  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Ca}]$ , użytego do oznaczeń tej kwasowości jak i jony hydroksylowe, tworzące się przy hydrolizie tego octanu. Rodnik octanu przyłączając protony daje kwas octowy a jony hydroksylowe ( $-\text{OH}$ ) wiązaniami kowalencyjnymi przyłączają się do powierzchni cząstek glebowych (rys.).



Powstawanie kwasowości hydrolitycznej według Di Glerii.

$k^{(+)}$  — kationy;  $a^{(-)}$  — aniony

Mechanizm ujawniania się kwasowości hydrolitycznej podany przez Di Glerię (8) i Kac-Kacasa (11) a częściowo również i przez innych badaczy jest jednak jednostronny, ponieważ nie uwzględnia on zawartych w glebach związków humusowych i ich kompleksowych połączeń z częścią mineralną gleb. Tymczasem zawartość tych właśnie związków w glebach, szczególnie w glebach piaszkowych, wywiera decydujący wpływ na wielkość ich kwasowości hydrolitycznej (tabela 2).

Tabela 2

Nazwa gleby	Miejsco- wość	Próbka z głębokości cm	Próchnicy % lub C	H <sub>h</sub> (=3y <sub>1</sub> ) mgrówn.	H' <sub>w</sub> mgrówn.	pH w KCl
Gleba bielkowa (silnie zbielico- wana) wytworzona z piasku luźnego	Siomki (las)	A <sub>1</sub> (3—7)	0,77 C	4,19	n.o.	3,4
		A <sub>2</sub> (15—25)	0,16 C	0,98	n.o.	3,6
		B <sub>2</sub> (25—30)	0,85 C	7,36	n.o.	4,0
Gleba pseudo- bielkowa wy- tworzona z piasku luźnego	Popielno (las)	A <sub>1</sub>	1,40 C	6,6	n.o.	3,9
		B <sub>1</sub>	0,04 C	1,2	n.o.	4,6
Gleba brunatna wyługowana wytworzona z piasku luźnego (A <sub>1</sub> -piasek słabo gliniasty)	Popielno (las)	A <sub>1</sub>	1,77 C	4,32	1,5	4,0
		(B)	0,16 C	1,54	0,5	4,5
Gleba brunatna wytworzona z lekkiej gliny zwałowej	Chodów (rola)	(3—10)	2,16	5,0	1,5	4,1
		(50—60)	0,23	1,8	0,7	4,7
Gleba bielkowa wytworzona z piasku glinia- stego	Zamość (rola)	(0—10)	1,6	3,6	0,50	5,6
		(70—80)	brak	0,8	0,02	5,8

2. Przechodzenie przy działaniu na gleby octanu wapnia, a więc w warunkach reakcji alkalicznej, słabo dysocjujących H-jonów z wewnętrznej powłoki cząstek koloidalnych do ich zewnętrznej warstwy, które może przyczyniać się do zwiększenia ruchliwości tych jonów wodorowych i przejścia ich w stan wymienny [Mattson (17, 22)].

3. Przenikanie pewnej ilości OH-jonów wytwarzanych przy hydrolizie octanu wapniowego do wewnętrznej powłoki cząstek koloidalnych gleb a Ca-jonów do ich zewnętrznej powłoki. To wpływa na ilość uwalnianego CH<sub>3</sub>COOH, a co za tym idzie, na wielkość określanej kwasowości hydrolytycznej [Musierowicz (19, 21)].

4. Zmiany właściwości gleb, które mogą zachodzić w warunkach odczynu alkalicznego, przyczyniającego się do:

a) rozszczepienia złożonych amfolitoidów (koloidy, których znak ładunku uzależniony jest od odczynu środowiska) na ich składowe części (17, 19, 22);



b) przeładowania bazoidów, o ile one występują w acidoidy, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia pojemności wymiennej gleb w stosunku do kationów.

Te zmiany (a i b) mogą powodować również zmiany kwasowości hydrolitycznej gleb.

5. Sorpcja przez bazoidy glebowe anionów  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  z roztworu octanu wapnia, które wypierając z tych bazoidów równoważne ilości OH-jonów, powodują obniżenie oznaczeń kwasowości hydrolitycznej gleb [Gorbunow (9)].

Co się tyczy możliwości sorbowania fizycznie przez gleby całych drobin zasady —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z roztworu octanu wapnia, jak przypuszczał Gedroic (5, 6) to możliwość ta została zakwestionowana przez Kappena, Remiezowa i innych badaczy (12, 13, 22).

Reasumując rozważania dotyczące istoty kwasowości hydrolitycznej gleb należy stwierdzić, że istota tej kwasowości jest uzależniona od szeregu właściwości fizyko-chemicznych a w szczególności — koloidalnych gleb, a mechanizm reakcji, zachodzących w warunkach działania roztworów soli słabo alkalicznych (np. octanu wapnia) na gleby jest b. skomplikowany i nie wyjaśniony dotychczas całkowicie.

Z rozważań nad kwasowością wymienną i hydrolityczną wynika, że z fazy stałej gleb można wyprzeć tym więcej  $\text{H}_w$ , (H),  $\text{Al}_w$  i  $\text{Al}_r$ -jonów, a co za tym idzie, tym więcej wprowadzić do tej fazy kationów zasadowych im jest wyższe pH roztworu, którym traktujemy gleby. Stąd też przy użyciu do oznaczeń kwasowości hydrolitycznej gleb zamiast ln roztworu octanu wapnia (pH 8,2) ln octanu sodu (pH 9,5) uzyskamy wyniki wyższe.

Przy oznaczaniu kwasowości hydrolitycznej (12, 13, 16, 19) postępujemy podobnie jak przy oznaczaniu kwasowości wymiennej (16, 19), ale glebę wytrząsamy nie z ln KCl a z roztworem ln octanu wapnia o pH 8,2 (gleba : octan wapnia = 100 : 250). Według Kac-Kacasa (11) i Di Glerii [(8) — tabela III/9] roztwór po reakcji wykazuje zwykle dla gleb kwaśnych wartość pH mniejszą niż 7.

Określiwszy  $y_1$  tj. kwasowość hydrolityczną wyrażoną w mgrównoważnikach w 50 g gleby obliczamy ze wzoru:

$$H_h = 3y_1$$

kwasowość hydrolityczną (całkowitą) — w 100 g gleby, stosując zamiast współczynnika 2 ustalony przez Kappena (12, 13) i przyjęty w Polsce współczynnik 3.

Należy podkreślić, że oznaczenia kwasowości hydrolitycznej ( $H_h = 3y_1$ ), określane metodą Kappena nie są zbyt dokładne, ponieważ wg Schacht-

schabela, Kac-Kacasa oraz innych badaczy (11, 24, 25) przyjęcie dla wszystkich gleb jednego współczynnika 3 nie jest słuszne. Współczynnik ten bowiem w zależności od składu mechanicznego gleb, pH, zawartości koloidów itd., a co za tym idzie, również od ustalającej się końcowej wielkości pH w układzie gleba-roztwór octanu wapnia, może się wahać w granicach 3—5. Stąd też biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie w gleboznawstwie szybkiej metody Kappena do oznaczeń kwasowości hydrolitycznej w glebach, należałoby ustalić dla tej metody dokładne współczynniki dla poszczególnych typów gleb wytworzonych z określonych skał macierzystych.

Według Kappena (12, 13) jeżeli do gleby wprowadzamy dawkę wapna, obliczoną na podstawie kwasowości hydrolitycznej ( $3y_1$ ) to usuwamy z tej gleby kwasowość, podwyższamy jej pojemność sorpcyjną w stosunku do kationów i osiągamy w niej pH około 7.

Większą lub mniejszą kwasowość hydrolityczną stwierdzamy prawie we wszystkich glebach Polski a więc nawet w glebach węglanowych. Wydawało się, że o ile gleby wykazują kwasowość wymienną, to oznaczenia kwasowości hydrolitycznej obejmują także w całości kwasowość wymienną. Z badań jednak Kac-Kacasa (11) wynika, że tzw. kwasowość hydrolityczna właściwie składa się z kwasowości hydrolitycznej czystej i tylko z części, ale nie całej, kwasowości wymiennej ( $H'_w$ ).

Obliczanie więc czystej kwasowości hydrolitycznej —  $H_{hc}$  na podstawie wzoru:

$$H_{hc} = H_h - H'_w$$

w świetle obecnych poglądów na istotę kwasowości gleb nie jest dokładne. Tzw. czysta kwasowość hydrolityczna wykazuje nam w przybliżeniu tylko część ilości tych (H)-jonów, które są silniej, niż wymienne H-jony, związane z fazą stałą gleb.

Niektórzy badacze, a w szczególności Schachtschabel (24,25), nie widzą obecnie podstaw do oddzielnego omawiania w glebach tzw. kwasowości hydrolitycznej i tzw. kwasowości wymiennej uważając, że w obu przypadkach chodzi o ujawnianie H- i Al-jonów z różną tylko siłą związanych z fazą stałą gleb. Ten pogląd należy jednak uznać za zbyt krańcowy i jednostronny, na co już zwrócił uwagę Gedroic (5, 6), ponieważ istnieją głębsze różnice pomiędzy tzw. kwasowością wymienną — inaczej stanem nienasyconości gleb kationami zasadowymi, ujawniającym się przy oddziaływaniu na te gleby roztworów soli obojętnych (np. KCl) a kwasowością hydrolityczną, a więc stanem nienasyconości tych gleb, który stwierdzamy traktując gleby roztworem octanu zasadowego (np. octanu wapnia). Wyróżnianie tych dwóch omawianych rodzajów kwasowości gleb rzuca pewne światło na typologię i właściwości kompleksu sorpcyjnego

gleb oraz pozwala na orientowanie się, która z tych dwóch kwasowości i w jakim stopniu hamuje optymalny rozwój roślin.

Uwzględniając skomplikowany mechanizm reakcji, jakie mają miejsce przy oznaczaniu kwasowości w glebach Scheffer (25), Schachtschabel (24, 25), Remiezow (22) i Mehlich (16, 18) proponują zastąpić to pojęcie terminem „nienasyconość gleb kationami o charakterze zasadowym” podając w stosunku do jakiej pojemności sorpcyjnej ta nienasyconość została obliczona.

Wartości nienasyconości gleb kationami zasadowymi (T—S) wskazują, ile wynosi w glebach różnica między wyróżnianą pojemnością sorpcyjną gleb w stosunku do kationów (T) a faktyczną zawartością w nich kationów o charakterze zasadowym (S).

Ze względu na to, że w glebach są najczęściej określane następujące różne rodzaje pojemności sorpcyjnych kationowych:

$T_w (S + H'_w)$  — pojemność sorpcyjna wymienna w stosunku do kationów — w mgrówn./100 g gleby.

$T_h (S + H_h)$  — pojemność sorpcyjna hydrolityczna w stosunku do kationów — w mgrówn./100 g gleby.

$T_m (S + H_m)$  — pojemność sorpcyjna hydrolityczna maksymalna w stosunku do kationów — w mgrówn./100 g gleby.

$T_M [(T_M - S_1) + S_1]$  — pojemność sorpcyjna w stosunku do kationów oznaczana metodą Mehlicha w mgrówn./100 g gleby.

muszą więc być również wyróżniane odpowiednie następujące „nienasyconości”:

$(T_w - S)$  odpowiednik  $H'_w$  — nienasyconość gleb kationami zasadowymi w stosunku do pojemności sorpcyjnej wymiennej kationowej ( $T_w$ ) — w mgrówn./100 g gleby,

$(T_h - S)$  odpowiednik  $H_h (3y_1)$  — nienasyconość gleb kationami zasadowymi w stosunku do pojemności sorpcyjnej hydrolitycznej kationowej ( $T_h$ ) — w mgrówn./100 g gleby,

$(T_m - S)$  odpowiednik  $H_m (6,5y_1)$  — nienasyconość gleb kationami zasadowymi w stosunku do pojemności sorpcyjnej hydrolitycznej maksymalnej kationowej ( $T_m$ ) — w mgrówn./100 g gleby,

$(T_M - S_1)$  — nienasyconość gleb kationami zasadowymi w stosunku do pojemności sorpcyjnej kationowej ( $T_M$ ), określanej metodą Mehlicha — w mgrówn./100 g gleby.

gdzie:

S — zawartość kationów wymiennych zasadowych — w mgrówn. na 100 g gleby

$S_1$  — zawartość kationów wymiennych zasadowych, określana metodą Mehlicha — w mgrówn./100 g gleby;

$H'_w$  — kwasowość wymienna w mgrówn./100 g gleby;

- $H_h (3y_1)$  — kwasowość hydrolityczna w mgrówn./100 g gleby;  
 $H_m (6,5y_1)$  — kwasowość hydrolityczna maksymalna w mgrówn./100 g gleby;  
 $y_1$  — kwasowość hydrolityczna w mgrówn./50 g gleby;

Tabela 3

Nazwa gleby Miejscowość	Głęb. pobr. próbki cm	Poziom gene- tyczny	pH w KCl	Różne rodzaje nienasyconości gleb kationami zasadowymi mgrówn./100 g gleby			
				$T_w-S$ ( $H'_w$ )	$T_h-S$ ( $H_h=3y_1$ )	$T_m-S$ ( $H_m=$ $=6,5y_1$ )	$T_M-S_1$
Gleba brunatna wyługowana les- sowa Tarnawatka (las)	4—10 10—18 33—40	$A_1$ $A_3$ plam B(B)	5,1 4,4 4,1	0,32 0,40 1,33	3,66 2,46 2,64	8,93 5,33 5,69	6,63 5,03 6,40
Gleba brunatna wyługowana les- sowa Teresów (las)	5—15 20—30 70—80	$A_1$ $A_3$ plam. B(B)	4,1 4,0 4,7	n.o. 1,83 0,16	4,56 5,01 2,31	9,88 10,85 5,00	5,76 5,68 2,98
Gleba pseudobieli- cowa lessowa Pańska Dolina (las)	3—7 14—24 50—60	$A_1$ $A_3g$ B	4,35 3,95 4,00	0,71 3,28 n.o.	9,15 5,31 4,20	19,82 11,50 8,10	13,30 6,35 6,95
Antoniówka Nr 2 (gleba orna)	10—15 80—90	$A_1$ B	4,8 4,35	0,13 0,19	1,55 1,89	3,36 4,10	6,12 6,45
Czartowczyk Nr 3 (gleba orna)	10—15 28—35 50—55	$A_1$ $A_1/A_3$ (B)	4,65 4,75 4,70	0,12 0,10 0,11	1,10 1,17 0,96	2,39 2,54 2,09	5,69 6,75 5,00
Kazimierz Nr 3 (gleba orna)	5—15 30—40	$A_1$ (B)	5,95 5,4	0,20 0,16	0,89 0,86	1,94 1,86	1,35 1,00

Wydawało się, że wielkość „nienasyconości” ( $T_m - S$ ) oraz wielkość „nienasyconości” ( $T_M - S_1$ ) oznaczana metodą Mehlicha (16, 18) będą zbliżone. Ze wstępnych jednak badań okazało się (tab. 3), że tylko w pewnych przypadkach ma to miejsce a na ogół w glebach leśnych „nienasyconosc” ( $T_m - S$ ) jest wyższa niż „nienasyconosc” ( $T_M - S_1$ ), w glebach zaś ornych rzecz ta przedstawia się odwrotnie z tym, że w niektórych glebach ornych omawiane różnice są znaczne (tabela 3).

Byłoby rzeczą celową podjęcie dalszych szczegółowych badań i stwierdzenie czy po ustaleniu odpowiednich współczynników do obliczania kwasowości hydrolitycznej nie dałoby się ominąć oznaczenia „nienasyconości” gleb przy pomocy zalecanej obecnie dość zmuudnej i długotrwałej metody Mehlicha.

## LITERATURA

1. Aleszin S. N.: Rol wodorodnego jona w procesach wywietrzenia i poczwobrazowania. Doktorskaja dissertacija. (22). Moskwa, 1951.
2. Czernow W. A.: O prirodzie poczwiennej kwasotnosti. Izd. Ak. Nauk SSSR. Moskwa—Leningrad, 1947.
3. Czernow W. A.: Priroda kwasotnosti krasnoziemow i podzolistych poczw. Moskwa, 1954.
4. Daikuhara G.: Über saure Mineralböden. Bull. Imp. Agr. Exp. Stat. 11. Japan, 1914.
5. Gedrojce K. K.: Poczwienneje koloidy i uczenie o poglotitelnoj sposobnosti poczw. Izbrannyje soczinenija. T. 1. Sielchozgiz. Moskwa, 1935.
6. Gedrojce K. K.: K woprosu ob obmiennom wodorodie i obmiennom alumini. Biuletin Poczwowieda, nr 1—4, 1930.
7. Di Gleria J.: Die Frage der Acidität u. Bazicität der Böden im Lichte der neusten Forschungsergebnisse. Acta Agronomice Academice Scientiarum Hungaricae Vol. 34, nr 4. 1954.
8. Di Gleria J., Klimes - Szmik, Dvoracsek: Bodenphysik und Bodenkolloidik. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. Budapest, 1962.
9. Gorbunow N. J.: Poczwienneje koloidy. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa, 1957.
10. Harvard M. and Coleman N. T.: Some properties of H and Al clays and exchange resins. Soil Sci. vol. 78, nr 3, 1954.
11. Kac - Kacas M.: Uwagi o kwasowości niektórych gleb bielcowych, Postępy Nauk Rolniczych. Rok. VIII (XIII), nr 67. Warszawa, 1961.
12. Kappen H.: Die Bodenacidität. Berlin, 1929.
13. Kappen H.: Die Bodenacidität u. Fruchtbarkeitzustand. Handbuch der Bodenlehre VIII herausg. v. E. Blanck, Berlin, 1931.
14. Karpiński N. P.: Kwasotnost podzolistych poczw. Autoreferat dissertacji na stępień doktora sieliskochozjaistwiennych nauk WJUAA. Moskwa, 1952.
15. Kislicyna Ł. P.: Adsorpcja jonow wodoroda i aluminja diernowopodzolistymi poczwami i krasnoziemami. Autoreferat dissertacji Poczwiennoj Inst. Akad. Nauk SSSR. (22). 1953.
16. Maksimow A., Goraliski J.: Właściwości sorpcyjne i odczyn gleb. PWRiL. Warszawa 1959.
17. Mattson S.: Poczwienneje koloidy. Sielchozgiz. Moskwa, 1938.
18. Mehlich A.: Soil Science. Soc. Amer. Proc. 6, 150—168. 1941.
19. Musierowicz A.: Gleboznawstwo Ogólne. Wydanie II. PWRiL. Warszawa, 1956, oraz wydanie III w opracowaniu.
20. Musierowicz A.: Gleboznawstwo Szczególowe. Wydanie II. PWRiL. Warszawa, 1958.
21. Musierowicz A.: O kwasowości i wapnowaniu gleb. Warszawa, 1947.
22. Remiezow N. P.: Poczwienneje koloidy i poglotitelnaja sposobnost poczw. Moskwa, 1957.
23. Rice F. E., O sugi S.: Soil Sci. 5, 333—358 (1918).
24. Schachtschabel P.: Zeitschrift f. Pflanzenernährung. Düngung und Bodenkunde, 54 (89), 134—145. 1951.
25. Scheffer F., Schachtschabel P.: Lehrbuch der Agrikulturchemie u. Bodenkunde T. I. Bodenkunde. 1956.

26. S o k o ł o w A. W.: Poczwowiedienije, nr 1. 1960.
27. V a g e l e r P.: Kationen u. Wasserhaushalt des Mineralbödens vom Standpunkt der physikalischen Chemie und seine Bedeutung für die land- und forstwirtschaftliche Praxis. Berlin, 1932.
28. V e i t c h T. P.: Comparison of methods for the estimation of soil acidity. J. Amer. Chem. Sci, 26 (18). 1904.
29. W i e g n e r G., P a l l m a n n H., M u s i e r o w i c z A., A l b a r e d a J.: O efekcie suspensyjnym. RNRiL. T. XXVIII. Poznań, 1932.
30. W i e g n e r G., P a l l m a n n H.: Verh. II Kom. Inter. Boden. Ges. Budapest Teil B, 92—114.