



problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 3

rok 1972

POTENCJAŁ OKSYDOREDUKCYJNY W GLEBACH

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

3

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

3

JAN GLIŃSKI, JERZY DULIBAN

POTENCJAŁ OKSYDOREDUKCYJNY W GLEBACH

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1972

Komitet Redakcyjny:
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował: ZYGMUNT ZIEMKA
Redaktor Wydawnictwa: MARIA STANISZEWSKA

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1972.
Nakład: 330 + 120 egz. Objętość: ark. wyd. 2,50, ark. druk. 3,75.
Papier offset. kl. III, 70 g. 70 × 100. Oddano do druku 11 XII 1972.
Druk ukończono w grudniu 1972. Wrocławska Drukarnia Naukowa.
Zam. 819/72 — F-11. Cena zł 10.—

WSTĘP

Reakcje utleniania i redukcji są podstawą przemian związków organicznych i nieorganicznych w przyrodzie /8/. Odgrywają one również bardzo dużą rolę w procesach glebotwórczych. Obie te reakcje są ściśle ze sobą związane i charakteryzują się przenoszeniem elektronów z substancji utlenianej (reduktor) na substancję, która się redukuje (utleniacz).

Potencjał oksydoredukcyjny (potencjał redoks) jest miarą zdolności oksydoredukcyjnych układu, rejestrowanych za pomocą normalnej elektrody wodorowej albo za pomocą różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą wzorcową a elektrodą wskaźnikową. Potencjał ten określa się różnymi symbolami: E, Eh, E6, E7, EPt.

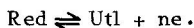
OGÓLNE WIADOMOŚCI O POTENCJALE REDOKS

Powstawanie potencjału redoks

Metal Me^0 zanurzony do roztworu jego soli wykazuje tendencję przechodzenia do roztworu w postaci jonów Me^{n+} . Tendencji tej przeciwstawia się dążenie jonów Me^{n+} do wydzielania się z roztworu w postaci zredukowanej Me^0 . W rezultacie pomiędzy metalem zanurzonym w roztworze zawierającym jony tego metalu a tymi jonami ustala się równowaga, którą można zapisać równaniem:



lub ogólnie



Zjawiska zachodzące na granicy faz metal – roztwór są źródłem potencjału, którego wielkość określa równanie Nernsta:

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

gdzie: E° – potencjał normalny elektrody przy $[\text{Utl}] = [\text{Red}]$, $[\text{Utl}]$ i $[\text{Red}]$ – stężenia postaci utlenionej i zredukowanej w roztworze, R – stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faradaya, n – liczba elektronów biorących udział w redukcji.

Równanie to wyraża potencjał dowolnej elektrody. Absolutnej wartości potencjału nie można zmierzyć ani obliczyć teoretycznie. Można natomiast wyrazić liczbowo wielkość potencjału danej elektrody w odniesieniu do potencjału innej elektrody, mierząc siłę elektromotoryczną (SEM) ogniwa utworzonego z elektrody badanej i elektrody porównawczej. Za równy zero został umownie przyjęty potencjał normalnej elektrody wodorowej (NEW). Dlatego też stosuje się ją jako elektrodę porównawczą, względem której wyznacza się potencjały wszystkich elektrod.

Równanie Nernsta można przedstawić, przyjmując $t = 25^{\circ}\text{C}$, następująco:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{[\text{Utl}]}{[\text{Red}]}$$

O ile stężenia zastąpimy aktywnościami, otrzymamy:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}.$$

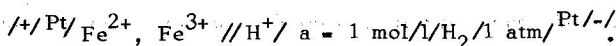
Gdy układ osiągnie stan równowagi, w którym $a_{\text{utl}} = a_{\text{red}}$, wówczas $E = E^{\circ}$, a układ osiąga tzw. potencjał normalny.

Potencjał elektrody jest związany z wolną energią Gibbsa równaniem:

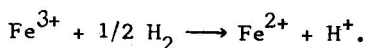
$$E = - \frac{\Delta G}{nF},$$

gdzie: n - liczba elektronów biorących udział w reakcji, G - wolna energia Gibbsa.

Przy użyciu odpowiednich metali, na których może zachodzić proces wymiany elektronów pomiędzy utleniaczem i reduktorem, można sporządzić tzw. elektrody redoks. Elektroda wskaźnikową jest metal, który musi być „szlachetny” w stosunku do danego roztworu, aby nie ulegać utlenianiu, lecz służyć jedynie do przenoszenia elektronów z roztworu do obwodu zewnętrznego. Każdy metal może zachować się jak metal szlachetny, jeśli roztwór nie będzie zawierał jonów metalu elektrody, a potencjał redoks roztworu będzie mniejszy niż metalu, tak że utlenienie metalu nie nastąpi. Powszechnie stosuje się metale szlachetne grupy platyny i złota, a nawet w pewnych warunkach rtęci i srebra. Potencjał półogniwa $\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$ jest równy $+1,2 \text{ V}$ względem NEW; elektrodę platynową trudno więc utlenić i stąd w większości roztworów zachowuje się ona jak metal szlachetny. Wodny roztwór reduktora, do którego wprowadza się blaszkę Pt, wykazuje tendencję do oddawania elektronów, w rezultacie czego Pt uzyskuje ładunek ujemny. W roztworze utleniacza wykazującego dążność do pobierania elektronów blaszka Pt ładuje się dodatnio. Jeżeli obie omówione elektrody zestawimy w ogniwo, to na elektrodzie ujemnej będzie zachodził proces utleniania reduktora, a na elektrodzie dodatniej - redukcji utleniacza. Proces ten można wytłumaczyć na przykładzie ogniwa, którego jedna elektroda składa się z drutu Pt i roztworu o znanych stężeniach jonów Fe^{3+} i Fe^{2+} , a druga jest standardową elektrodą wodorową:



W ogniwie zamkniętym elektrony wędrują od elektrody wodorowej do elektrody $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Proces chemiczny polega tutaj na redukcji jonów Fe^{3+} gazowym wodorem do Fe^{2+} :



Molowy potencjał termodynamiczny tego procesu można obliczyć z równania:

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}^{3+}} \sqrt{a_{\text{H}_2}}},$$

w którym stała równowagi K jest zdefiniowana za pomocą odpowiednich aktywności równowagowych (dla Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ wartość $a = f_c \cdot c$, natomiast dla H_2 wartość $a = p$). SEM tego ogniwa można obliczyć z równania:

$$E = E_{\text{H}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}^{3+}} \sqrt{a_{\text{H}_2}}}.$$

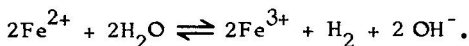
Ponieważ jedna z elektrod jest standardową elektrodą wodorową o potencjale równym zeru, potencjał elektrody $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ spełnia równanie:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Potencjał standardowy można w tym przypadku osiągnąć doprowadzając do zrównania się aktywności $a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}}$ lub - w odpowiednio rozcieńczonych roztworach - stężeń $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$.

Z tego przykładu, który można uogólnić, wynika, że o potencjale redoks decyduje stosunek aktywności postaci utlenionej i zredukowanej. Z wyprobowanej zależności wynika ponadto, że w roztworze zawierającym wyłącznie jony Fe^{3+} platyna powinna mieć potencjał $+\infty$, a w roztworze zawierającym wyłącznie jony Fe^{2+} - potencjał $-\infty$. W praktyce otrzymuje się jednak zawsze wartości skończone, gdyż obok jonów Fe^{3+} występują zawsze jony Fe^{2+} , i odwrotnie. Nawet w przypadku użycia możliwie najczystszych preparatów substancji utleniającej lub redukującej dochodzi zawsze do reakcji, np. z wodą. Utleniacze utleniają H_2O do H_2O_2 , a w pewnych przypadkach nawet do O_2 . Równoważna ilość utleniacza ulega przy tym redukcji: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

$2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$. Reduktory redukują wodę do H_2 . Równocześnie ilość reduktora ulega przy tym utlenieniu:



Potencjał w roztworze „czystego” utleniacza lub reduktora odpowiada zatem równowadze ustalającej się pomiędzy tymi substancjami. Podobnie działa również tlen w stosunku do substancji dających się utleniać, gdy roztwór – jak to najczęściej bywa w praktyce – styka się z powietrzem. Potencjał zależy ponadto od stopnia czystości preparatu, który może być zanieczyszczony choćby domieszkami tej samej substancji, będącej na innym stopniu utlenienia.

Należy podkreślić, że nie wszystkie układy redoks nadają elektrodzie Pt potencjał równowagowy. Równowaga ta ustala się wyłącznie w tym przypadku, gdy proces wymiany elektronów zarówno dla postaci zredukowanej, jak i utlenionej zachodzi całkowicie odwracalnie. Jeżeli jedna z tych postaci nie pozostaje w równowadze z elektrodą, potencjał całej elektrody nie spełnia wyprobowanego wyżej równania.

Słuszność równania wyrażającego potencjał redoks została potwierdzona doświadczalnie przez Petersa. Mierzył on potencjał elektrody $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ przy różnych stosunkach stężeń. Ogólna zależność:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}$$

(gdzie $E^\ominus$ oznacza standardowy potencjał elektrody, tzn. potencjał, jaki ta elektroda posiada przy $a = 1$ mol/l względem standardowej elektrody) nazywa się równaniem Petersa.

W przypadku równomolarnego roztworu obu postaci ($[\text{red}] = [\text{utl}]$) potencjał jest równy potencjałowi standardowemu. W razie nadmiaru postaci zredukowanej ($[\text{red}] > [\text{utl}]$), potencjał jest bardziej ujemny niż potencjał standardowy. W razie nadmiaru postaci utlenionej ($[\text{red}] < [\text{utl}]$), potencjał jest bardziej dodatni.

Zależność potencjału redoks od stężeń postaci zredukowanej i utlenionej można przedstawić za pomocą wykresu, nanosząc „stopień utlenienia”:

$$\alpha = \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}] + [\text{utl}]}$$

lub „stopień redukcji”

$$1 - \alpha = \frac{[\text{red}]}{[\text{red}] + [\text{utl}]}$$

w funkcji potencjału. Potencjał standardowy $E^\ominus$ odpowiada wartości $\alpha = 0,5$. Dla $\alpha < 0,5$ potencjał ten jest bardziej ujemny, a dla $\alpha > 0,5$ bardziej dodatni niż $E^\ominus$. Omawiana krzywa stanowi wykres równania Petersa:

$$E - E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Po zróżniczkowaniu otrzymuje się:

$$\frac{dE}{d\alpha} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{\alpha(1 - \alpha)}.$$

Wykres ryc. 1 podaje krzywe dla $n = 1$ i $n = 2$, przy $t = 20^\circ\text{C}$, oraz styczne do nich dla $\alpha = 0,5$. Nachylenie tych stycznych jest proporcjonalne do liczby elektronów wymienianych przy przejściu postaci zredukowanej w postać utlenioną, i odwrotnie. Wynosi ono mianowicie $\frac{nF}{4RT}$. Stąd dla $\alpha = 0,5$ otrzymuje się równanie:

$$\left(\frac{dE}{d\alpha} \right)_{\alpha = 0,5} = \frac{4RT}{nF}.$$

Każdą elektrodę redoks można uważać za swojego rodzaju elektrodę wodorową lub tlenową. Każdy reduktor redukuje bowiem zawsze obecne w roztworach wodnych jony H^+ do H_2 . Wodór ten nasycza elektrodę obojętną, która staje się w ten sposób elektrodą wodorową. Potencjał tej elektrody zależy od ciśnienia gazowego wodoru i od stężenia jonów wodorowych w roztwo-

rze. Im większa jest zdolność redukcyjna reduktora, tym większe jest ciśnienie zredukowanego wodoru i tym bardziej ujemny jest potencjał elektrody.

Analogiczne rozważania odnoszą się również i do utleniaczy utleniających jony OH^- do O_2 , którego ciśnienie jest tym wyższe, im większa zdolność utleniająca utleniacza. Elektrode redoks można uważać w tym przypadku za elektrodę tlenową, której potencjał jest tym bardziej dodatni, im większe jest ciśnienie tlenu.

Wykładnik Clarka r_H i r_O

Analogicznie do wartości pH Sørensen'a wyprowadził Clark wykładnik r_H zdefiniowany jako ujemny logarytm z ciśnienia wodoru:

$$r_H = - \lg P_{\text{H}_2}$$

W celu scharakteryzowania układu redoks podaje się wartości r_H dla jednokowych stężeń molowych postaci utlenionej i zredukowanej przy danej wartości pH. Wartość r_H można obliczyć na podstawie znajomości potencjału standardowego układu redoks i stężenia jonów wodorowych:

$$E^\ominus = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}.$$

W temperaturze 25°C

$$r_H = \frac{E^\ominus - 0,0591 \text{ V } \lg [\text{H}^+]}{0,0291 \text{ V}}.$$

Inna metoda wykorzystuje pomiar SEM ogniwa składającego się z danej elektrody redoks i elektrody wodorowej znajdującej się pod ciśnieniem wodoru równym 1 atm i o stężeniu jonów wodorowych równym stężeniu tych jonów w układzie redoks. Ponieważ SEM tego og-

niwa zależy wyłącznie od ciśnienia wodoru przy obu elektrodach, więc:

$$E' = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{H_2})_2}{(P_{H_2})_1},$$

przy czym $(P_{H_2})_1 = 1 \text{ atm}$ i $(P_{H_2})_2 < 1 \text{ atm}$ logarytmu ciśnienia wodoru układu redoks, a tym samym i wartość rH zależy jednocześnie od tej samej SEM:

$$rH = - \lg (P_{H_2})_2 = \frac{2 E' F}{2,303 RT}.$$

W temperaturze 25°C

$$rH = \frac{E'}{0,029 \text{ V}}.$$

W podobny sposób można scharakteryzować zdolność utleniającą układu redoks za pomocą ciśnienia tlenu lub wykładnika rO . Wartość rO jest równa ujemnemu logarytmowi ciśnienia tlenu w układzie redoks

$$rO = - \lg p_{O_2}.$$

Wartość rO otrzymuje się albo tak jak poprzednią – ze standardowego potencjału układu redoks, albo z SEM ogniwa złożonego z elektrody redoks oraz z elektrody tlenowej znajdującej się pod ciśnieniem tlenu równym 1 atm i o identycznym stężeniu jonów wodorowych, jakie panuje w układzie redoks. SEM tego ogniwa zależy od stosunku ciśnienia tlenu przy obu elektrodach:

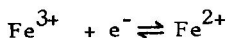
$$E'' = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(P_{O_2})_2}{(P_{O_2})_1}.$$

Dla $(p_{O_2})_1 = 1 \text{ atm}$ i $(p_{O_2})_2 = 1 \text{ atm}$, a w temperaturze 25°C

$$r_0 = - \lg (p_{O_2})_2 = - \frac{E''}{0,015 \text{ V}}.$$

W większości przypadków potencjał elektrod nie może się ustalić w wyniku udziału wodoru lub tlenu, gdyż ciśnienia równowagowe tych gazów są niekiedy bardzo małe. Potencjały redoks muszą zatem powstawać drogą bezpośredniej wymiany elektronów między zredukowaną a utlenioną postacią danej substancji w układzie, przy czym wymiana ta odbywa się za pośrednictwem obojętnego metalu. Każdy układ redoks można – według Clarka – scharakteryzować za pomocą pewnej (fikcyjnej) stałej równowagi, w której występuje równowagowe stężenie elektronów.

Dla reakcji:



można napisać wyrażenie na stałą równowagi:

$$K' = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] [e^-]}.$$

Równowaga stężenia elektronów zależy od stosunku stężeń $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ i jest tym większa, im większy jest ten stosunek.

Ponieważ elektrony elektrody metalicznej wykazują również określone stężenie $[e^-]_m$, między elektrodą i roztworem wytwarza się potencjał $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[e^-]_m}{[e^-]}.$$

Iloczyn $\Delta\varphi F$ jest równy molowej pracy elektrycznej wykonywanej przy odwracalnym przenoszeniu elektronów z roztworu do elektrody. Wyrażając równowagowe stężenie $[e^-]$ elektronów w roztworze za pomocą prawa działania mas:

$$[e] = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}] K'}$$

i podstawiając to wyrażenie do równania na potencjał elektrody, otrzymujemy:

$$\Delta \varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [e]_m + \frac{RT}{F} \ln K' + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Trzy pierwsze człony mają wartość stałą i ich suma jest równa normalnemu lub standardowemu potencjałowi układu redoks:

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Mieszankiny różnych potencjałów redoks

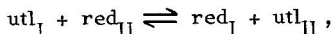
Jeżeli zmiesza się ze sobą dwa różne układy redoks, to w roztworze ustala się stan równowagi, w którym potencjały obu układów są sobie równe. Stałą równowagi zachodzących przy tym reakcji można obliczyć z potencjałów standardowych obu składników redoks.

Potencjały redoks obu układów można wyrazić za pomocą równań:

$$E_I = E_I^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[utl_I]}{[red_I]}$$

$$E_{II} = E_{II}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[utl_{II}]}{[red_{II}]}$$

W roztworze ustala się równowaga



której stałą można obliczyć z wypadkowych stężeń równowagowych:

$$K' = \frac{[utl_{II}][red_I]}{[red_{II}][utl_I]}$$

W stanie równowagi potencjały obu układów muszą być sobie równe, stąd:

$$\left(E_{II}^{\ominus} - E_I^{\ominus} \right) V = \frac{RT}{F} \ln \frac{[utl_{II}][red_I]}{[red_{II}][utl_I]} = \frac{RT}{F} \ln K',$$

a stała równowagi wynosi:

$$\lg K' = \frac{n(E_I^{\ominus} - E_{II}^{\ominus}) F}{2,303 RT},$$

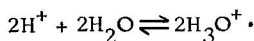
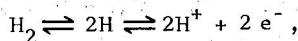
gdzie $E_I^{\ominus} > E_{II}^{\ominus}$, a n oznacza najmniejszą wspólną wielokrotność liczb elektronów występujących w obu układach.

Elektrody stosowane do pomiarów potencjału redoks

Do pomiarów potencjału redoks stosuje się wiele typów elektrod. Elektrody te, inaczej zwane elektrodami wskaźnikowymi, obejmują wszystkie elektrody, o potencjale zależnym od składu roztworu, w którym się je zanurzy.

Elektroda wodorowa

Elektrodę wodorową stanowi blaszka Pt pokryta czernią platynową, zanurzona do badanego roztworu i nasycona wodorem, który ją opływa. Na elektrodzie zachodzi proces:



Potencjał elektrody wodorowej określa wzór:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2},$$

gdzie E_0 oznacza potencjał standardowy, tj. taki, gdy

$$\left[a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ i } p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm.} \right]$$

Potencjał elektrody wodorowej w temperaturze 25°C wyraża wzór

$$E = E_0 + 0,0591 \lg [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Ponieważ w przypadku elektrody wodorowej przyjęto, że $E_0 = 0$ i wiadomo, że $-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$, potencjał jej w temperaturze 25°C można wyrazić równaniem

$$E = -0,0591 \text{ pH}$$

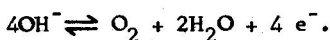
lub ogólniej

$$E = -0,1984 T \text{ pH.}$$

Potencjał elektrody wodorowej zależy od ciśnienia wodoru opływającego elektrodę oraz od jego czystości. Przy dokładnych pomiarach należy uwzględnić różnicę pomiędzy rzeczywistym ciśnieniem wodoru a wymaganym ciśnieniem 1 atm oraz zapewnić czystość gazu, stosując odpowiednie płuczki. Ujemną cechą elektrody wodorowej jest to, że jej potencjał zależy od zawartości w roztworze tlenu, środków utleniających i redukujących oraz takich substancji, jak: HgCl_2 , KCN , As_2O_3 , SO_2 , H_2S , które ulegając adsorpcji na elektrodzie prowadzą do jej zatrutowania, dzięki czemu uniemożliwiają pomiar.

Elektroda tlenowa

Elektroda tlenowa składa się, podobnie jak elektroda wodorowa, z platynowanej platyny nasyczonej gazowym tlenem i zanurzonej w roztworze zawierającym jony O^{2-} lub OH^- . Ponieważ ustala się tu równowaga pomiędzy niemetalem i odpowiednimi anionami, elektroda ta należy do elektrod anionowych. Jest ona układem, w którym zachodzi proces:



Odpowiada jej potencjał:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}}.$$

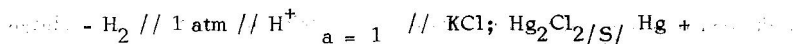
Elektroda ta nie ma jednak przewidzianej teoretycznej wartości potencjału, gdyż mechanizm reakcji jest bardzo skomplikowany i zależy od bardzo wielu czynników. Bywa ona stosowana do pomiarów potencjału w roztworach zawierających substancje utleniające. Zamiast elektrody tlenowej często stosuje się elektrodę „powietrzną” o ciśnieniu $p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$ i $p_{N_2} = 0,8 \text{ atm}$ (p – ciśnienie powietrza).

Elektroda porównawcza

Elektroda porównawcza jest to pomocnicza elektroda odniesienia o znanym potencjale, używana zamiast elektrody wodorowej do wyznaczania potencjałów innych elektrod na podstawie SEM ogniw. Najczęściej stosowaną elektrodą tego typu jest elektroda kalomelowa nasyczona. Elektrode tę stanowi rtęć w zetknięciu ze stałym kalomelem (Hg_2Cl_2) znajdującym się w nasycionym roztworze KCl. Na elektrodzie zachodzi proces:



Potencjał elektrody kalomelowej nasyconej określany zwykle bywa jako SEM ogniwa:



$$E = E_o - \frac{2,3026 RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} + E_j,$$

gdzie E_j – potencjał dyfuzyjny.

Ujemną cechą nasyconej elektrody kalomelowej jest jej duży współczynnik temperaturowy, wynikający głównie ze zmian rozpuszczalności chlorku potasowego i rtęciowego. Ponieważ ustalanie się równowagi między nasyconym roztworem a osadem wymaga pewnego czasu, po nagłej zmianie temperatury potencjał ustala się powoli (tab.1).

Tabela 1. Zmiany potencjału elektrody ENK w zależności od temperatury

Temperatura w °C	10	15	20	25	30	35	38	40
E/mV	254,3	251,1	247,7	244,4	241,1	237,6	232,2	238,0

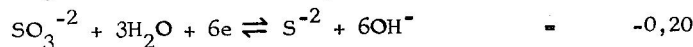
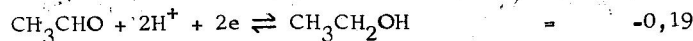
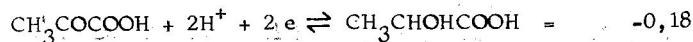
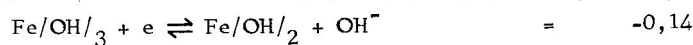
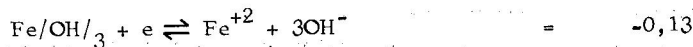
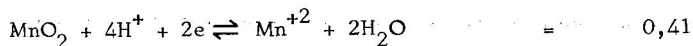
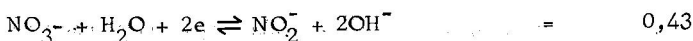
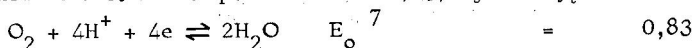
Na wielkość potencjału elektrody kalomelowej wpływa także potencjał dyfuzyjny E_j . Na granicy zetknięcia się roztworów o różnych aktywnościach jonów zachodzi dyfuzja jonów z roztworu o aktywności wyższej do roztworu o aktywności niższej. Podczas dyfuzji jony o większej ruchliwości wyprzedzają jony o ruchliwości mniejszej, wskutek czego wytwarza się pewne uporządkowanie jonów. Powstały w ten sposób gradient pola elektrycznego hamuje dalszą wędrówkę jonów ruchliwych, a przyspiesza ruch jonów powolnych, wyrównując w końcu ich prędkość. Na granicy zetknięcia się roztworów ustala się stan stacjonarny o charakterystycznej wartości różnicy potencjałów, zwanej potencjałem dyfuzyjnym. Potencjał ten można znacznie obniżyć przez połączenie dwóch roztworów za pomocą stężonego roztworu soli o równej ruchliwości kationu i anionu. Jeśli jakieś jony występują w bar-

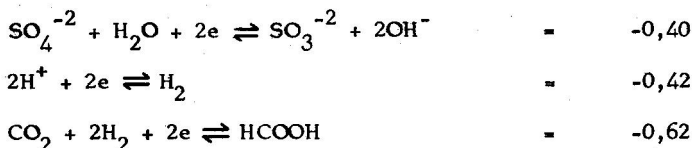
dzo dużym stężeniu w stosunku do innych, większość prądu płynie dzięki ich transportowi, tzn. „przenoszą one większość prądu”. Zjawisko to przeciwdziała różnicom ruchliwości lub liczbowi przenoszenia jonów w dwóch półogniwach i obniża w ten sposób potencjał dyfuzyjny. Im większe jest stężenie soli i im mniej różnią się liczby przenoszenia jej jonów, tym bardziej skutecznie działa taki „mostek”.

Przedstawione ogólne dane o potencjale redoks zaczerpnięto z podręczników Barrowa /6/, Chemii fizycznej /16/, Glasstona /26/, Lingana /40/ i Kortuma /34/.

SPECYFIKA GLEBOWYCH UKŁADÓW REDOKS

Procesy redoks w glebach przebiegają pod wpływem działania mikroorganizmów z udziałem katalizatorów, którymi są enzymy i fermenty. Donatorem elektronów w glebach jest głównie substancja organiczna ulegająca rozkładowi, a ich akceptorem – redukcja tlenu. W warunkach beztlenowych, przy ograniczonej dyfuzji tlenu, akceptorami elektronów są związki Fe, Mn, N, S. Układy przyrodnicze, a w tym i gleby rzadko osiągają stany równowag oksydoredukcyjnych, tj. stany, w których oddawanie i odbiór elektronów w mechanizmach par redoks równe są zero. W glebach występuje wiele systemów redoks. Ponnampuruma i Castro /49/ wymieniają ich 11:





Okazuje się, że faza stała i koloidalna nie wywierają wpływu na potencjał redoks w glebie.

W zasadzie potencjał każdej pary w niezrównoważonej mieszaninie par redoks, jaką jest gleba może być mierzony za pomocą elektrody selektywnej. Wyznaczony natomiast w praktyce potencjał przy użyciu elektrody Pt jest kombinacją potencjałów wszystkich par. Stanowi on wg Bohna /10-12/ średnią wagową katodowych i anodowych prądów wymiennych, które powstają wskutek wymiany elektronów między elektrodą oraz wszystkimi czynnikami utleniania i redukcji w roztworze. Suma tych prądów z reguły nie jest równa zeru. Stąd otrzymany potencjał E_{Pt} nie jest zgodny z potencjałem Nernsta. Nosi on nazwę potencjału mieszanego, w którym przeważają pary $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ w roztworach natlenionych lub $\text{H}^+ - \text{H}_2$ - w środowiskach beztlenowych. Zależność pomiędzy potencjałami mieszanymi i nernstowskimi potencjałami równowagi nie jest dotychczas dokładnie poznana.

Wagowość każdej pary redoks zależy od jej prądu wymiennego i_o , tj. wymiany elektronu między parą redoks i elektrodą:

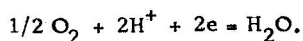
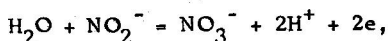
$$i_o = nFAk^o C \frac{\alpha_{\text{oks}}}{\alpha_{\text{red}}} C^{1-\alpha_{\text{red}}}$$

gdzie: A - powierzchnia elektrody, k^o - stała stopnia kombinacji reakcji chemicznej oks-red i oks-red wymiany elektronu z elektrodą, C - stężenie, α - współczynnik przenoszenia.

Równanie wyrażające średni potencjał redoks dla m par ma postać:

$$E = \sum_{j=1}^m \frac{\left(\frac{i_o}{i_o}\right)}{\sum (i_o)} \cdot \left[E_{h_{jo}} - \frac{RT}{n_j F} \ln \frac{(\text{red } j)}{(\text{oks } j) (\text{H}^+)^a} \right]$$

Bohn /10/ jako przykład potencjału mieszanego podaje roztwór azotynu, w którym umieszczono elektrodę inertną obojętną. W roztworze tym przebiegają dwie reakcje:



Gdy prąd wymiany anodowej pierwszej reakcji zrówna się z prądem katodowym drugiej reakcji, utworzony potencjał zerowy będzie odpowiadał potencjałowi równowagi, ale będzie się znajdował między rzeczywistymi potencjałami par azotyn – azotan i tlen – woda. Ten mieszany potencjał nie wykazuje prostych nernstowskich zależności ani z parą azotyn – azotan, ani tlen – woda.

POMIARY POTENCJAŁU REDOKS W GLEBACH

Na temat metodyki pomiarów potencjału redoks w glebach oraz wpływu różnych czynników na ten potencjał pisali: Baas Becking i współprac. /4/, Bohn /12/, Buchholz /14/, Copeland /19/, Ebertova /21/, Flaig i współprac. /22, 23/, Grable i współprac. /28/, Hoare /29/, Nowikow /46/, Rabinowicz i współprac. /53/, Rickman i współprac. /54/ oraz Yamane i współprac. /63/.

Do pomiarów potencjału redoks w glebach stosuje się przeważnie gładkie elektrody Pt oraz nasyconą elektrodę kalomelową. Elektrody Pt zbudowane są najczęściej z krótkiego odcinka drutu Pt wtopionego w rurkę szklaną. Koniec drutu w szkło jest łączony z przewodem potencjometru za pomocą Hg. Przeciwny koniec rurki szklanej powinien być zatkany żywicą epoksydową, aby uchronić Hg przed wylaniem. W celu poprawienia stabilności pomiarów SEM wskazane jest ekranowanie przewodu łączącego elektrodę Pt z potencjometrem oraz uziemienie ekranu. Stosowane elektrody kalomelowe w tem-

peraturze 16°C wykazują potencjał 250 mV. Bohn /10/ próbował zastosować również inne elektrody: złote i grafitowe, ale stwierdził, że nie nadają się one do pomiarów w glebach. Rabinowicz i Kurkowskaja /53/ podają przepis wykonania powlekanych Pt elektrod szklanych, charakteryzujących się dużą trwałością. Rickman i współprac. /54/ do stacjonarnych pomiarów potencjału redoks w glebach stosowali elektrody Pt powleczone czernią platynową.

Największe trudności przy pomiarach potencjału redoks w glebach są związane z polaryzacją elektrod Pt oraz z tzw. zatrutowaniem się tych elektrod (poisoning effect). Polaryzacja powoduje „płynięcie” potencjału w czasie wykonywania pomiaru nawet przez 24 i więcej godzin oraz błędy w odczytach rzędu 50–100 mV i więcej /1/. W celu zmniejszenia tego zjawiska należy jak najbardziej obniżyć natężenie prądu w ośrodku mierzonym przez jego kompensację w potencjometrze (wewnętrzny opór $10^{-5} - 10^{-6}$ A). Wymaga to bardzo czułego galwanometru, tj. 10^{-7} , a nawet 10^{-11} A. Najlepiej niwelują polaryzację pH-metry lampowe o zakresie pomiaru ± 1 V. Aomine /2/ dla obniżenia wysokich prądów i uniknięcia polaryzacji proponuje stosowanie dwu elektrod Pt, z których pierwsza mierzy potencjał w przybliżeniu, druga zaś – dokładnie. Stosowanie bardzo gładkich i małych elektrod Pt ma skracać czas ich depolaryzacji /1/. Poza tym wg Bohna /12/ wielkość elektrod Pt jest nieistotna dla pomiarów potencjału redoks, ale większe bardziej stabilizują SEM. Również Flaig i współprac. /22/ stwierdzają, że kształt i wielkość elektrod Pt nie odgrywają roli przy pomiarach potencjału redoks w zawiesinach glebowych.

Zatrutowanie elektrod Pt jest związane z zanieczyszczaniem ich powierzchni, podczas pozostawiania przez dłuższy czas w glebie, takimi substancjami, jak: rozpuszczalne związki żelaza, miedzi, związki organiczne, węglan wapnia i magnezu oraz tlenki platyny /54/. Zjawisko to uniemożliwia ciągły, trwający dłuższy czas, pomiar zmian potencjału redoks w glebie. Konieczne jest częste czyszczenie powierzchni elektrod. Można je wykonać mechanicznie, przez wytarcie płótnem i wystawienie na powietrze /12/, ścieranie powierzchni drobnym piaskiem, wełną stalową lub innymi materiałami z użyciem lub bez użycia H_2O_2 , detergentów i wody destylowanej /54/. Hoare /29/ zanurza elektrody na 72 godziny do stężonego kwasu azotowego. Flaig

i współprac. /22/ przy pomiarach potencjału redoks w roztworach glebowych zalecają oczyścić je stężonym kwasem azotowym, zanurzyć na 30 min. w wodzie destylowanej, a następnie na godzinę w roztworze, w którym będzie wykonany pomiar. Dobre rezultaty ma dawać elektroliza przy -500 do -1500 mV przez co najmniej 10 sek. /10/. Larieszin i współprac. /38/ w celu skrócenia czasu pomiaru przed jego wykonaniem traktują elektrodę Pt wodorem. Flaig i współprac. /22,23/ wprowadzają przy pomiarach potencjału redoks w glebach pojęcie „obciążenie” (Beschwerung), które odpowiada efektowi buforującemu przy pH. „Obciążenie” zależy od sumy czynników oksydoredukcyjnych i powoduje małą stabilność pomiarów potencjału układów słabo obciążonych (potencjał ustala się w czasie kilku godzin, gdy w układach obciążonych czas ten wynosi kilkadziesiąt minut). Mierzy się je na podstawie zmiany potencjału pod wpływem dodanego do gleby środka redukującego lub utleniającego (np. KMnO_4 , TiCl_3) i wyraża w ilościach mV przypadających na 1 cm^3 dodanego roztworu. Autorzy podają wartość obciążenia dla kilku gleb (tab. 2) stwierdzając, że roztwory glebowe są średnio obciążonymi układami redoks.

Wielu autorów zwraca uwagę na zależność potencjału redoks gleb od ich pH. Uwzględnianie przy pomiarach tego czynnika jest szczególnie ważne, gdy porównamy potencjały gleb o różnych wartościach pH. W celu eliminacji zmienności pH między glebami, potencjały redoks często odnosi się do pH 7 /19,63/ lub pH 6 /22,23/, oznaczając je symbolem E_7 lub E_6 . Jedni autorzy /2/ zakładają przy tym, że na jednostkę pH przypada 59 mV, drudzy /22/, że 57,7 mV, a jeszcze inni /23/, że 75 mV. Korektę zmienności pH uzyskuje się również przez wprowadzenie wartości rH, która wg Clarka wynosi:

$$rH = \frac{E}{28,9} + 2 \text{ pH}$$

przy temperaturze 18°C i potencjale wyrażonym w mV.

Niektórzy /1/ stosują:

$$rH_2 = \frac{E_h}{30} + 2 \text{ pH.}$$

Tabela 2. „Obciążenie” gleb

Gleba	Głębokość w cm	m V/1 cm ³
Gleba brunatna leśna	15	717
	70	980
Gleba brunatna uprawna	15	383
	50	660
Gleba biellicowa oglejona leśna	15	188
	50	125
Gleba glejowa uprawna	15	281
	50	333
Czarna ziemia uprawna	15	580
	50	875
Gleba biellicowa próchnicz- no-żelazista wrzosowisko	15	103
	70	250

Na podstawie znajomości dwóch z trzech danych: E, rH i pH można znaleźć trzecią ryc. 2. Zakres wartości rH waha się od 0 (dla elektrody wodorowej) do 41 (dla elektrody tlenowej). Punkt neutralny (równowaga ciśnienia H i O) powinien być przy 20,5, ale w rzeczywistości występuje przy wartości rH = 27,3. Wartość rH w profilu gleby glejowo-biellicowej podaje przykładowo tabela 3, natomiast wpływ pH na potencjał równowagi Fe /II-III/ - tabela 4. Zdania odnośnie do sposobu wykonywania pomiarów potencjału redoks w glebach są podzielone. Jedni autorzy zalecają dokonywanie pomiarów bezpośrednio w terenie /1, 21, 44, 46, 53/, drudzy /7, 24/ - w próbkach przewożonych do laboratorium, a jeszcze inni /22, 23, 49/ - w zawiesinach glebowych. Ostatni sposób zapewnia lepszy kontakt między elektrodami a systemem redoks. Przy pomiarach wykonywanych w terenie unika się natomiast dołkowego napowietrzenia gleb. Można również pobierać próbki gleb o nienaruszonej strukturze. Próbki takie, w ilości 2 kg, Dzatko i współprac. /20/ pobierali do tekturowych pudełek nasyconych para-

Tabela 3. Stosunki oksydoredukcyjne w profilu gleby glejowo-bielicowej (wg 22)

Głębokość w cm	3	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
H ₂ O w %	23,1	22,0	11,5	12,9	13,1	26,3	20,0	19,6	19,5	20,5	20,4	20,0
pH	4,2	4,0	3,9	4,9	6,3	6,3	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Eh mV	+610	+620	+650	+450	+290	+329	+252	+290	+285	+280	+269	+272
rH	28,7	28,7	29,5	24,8	21,9	23,7	23,4	24,7	24,6	24,4	24,1	24,2

fiń i mierzyli potencjał w ciągu 24 godzin. Flaig i współprac. /23/ pobrane do butelek za pomocą laski próbki gleb zabezpieczali przed natlenianiem dodając do nich azot i przechowując je w temperaturze $+4^{\circ}\text{C}$. Ci sami autorzy zalecają mierzenie potencjału redoks w zawiesinach wodnych.

Tabela 4. Wpływ pH na potencjał równowagi
Fe II-III (wg 12)

pH	Eh w mV	pH	Eh w mV
0	771	8	160
1	770	9	30
2	750	10	-150
3	710	11	-320
4	620	12	-480
5	500	13	-560
6	390	14	-620
7	270		

W jednej ze swych prac Flaig i współprac. /22/ poddają szczegółowej analizie czynniki wpływające na wyniki pomiarów potencjału redoks w zawiesinach glebowych, takie jak: stosowanie gazu obojętnego, sposób przygotowania elektrod, kształt i wielkość elektrod Pt, temperatura, stosunek gleba: woda, czas mieszania zawiesiny, czas pomiaru potencjału od chwili zamieszania zawiesiny, efekt suspensji oraz czas przechowywania próbek glebowych. Pomiary wykonywane w atmosferze gazu obojętnego (azot) są bardziej powtarzalne niż w atmosferze powietrza. Powtarzalność i szybkość wykonywania pomiarów potencjału redoks zależy od sposobu przygotowania elektrod, nie zależy natomiast od kształtu i wielkości elektrod oraz od temperatury. Spośród przebadanych płynów do sporządzania roztworów glebowych (słabe kwasy, roztwory buforowe, woda) najlepsza do pomiarów potencjału redoks okazała się woda, przy czym najwyższe wartości uzyskano dla stosunku gleba:woda, równego 1:1 (tab. 5). Czas mieszania próbek nie miał wpływu na wyniki pomiarów (tab. 6), czas, w którym

dokonano pomiaru po zamieszaniu zawiesiny, decydował natomiast o wielkości potencjału (tab. 7). Stwierdzono wpływ efektu suspensji (tab. 8) oraz czasu przechowywania próbki (tab. 9) na wielkość Eh. Pomiary powinny się wykonywać w jak najkrótszym czasie po pobraniu próbek glebowych.

Tabela 5. Wpływ stosunku gleba:woda na wielkość Eh

Gleba g	Woda cm ³	Eh mV	pH
25	100	+490	5,3
50	100	+510	5,2
100	100	+531	5,1

Tabela 6. Wpływ czasu mieszania zawiesiny glebowej na Eh

Czas mieszania w godz.	Eh mV	pH
1/4	+311	7,6
1/2	+310	7,6
1	+314	7,6
2	+306	7,6

Tabela 7. Czas wykonania pomiaru

Pomiar po czasie	Eh mV	pH
1 minuta	+498	5,3
1 godzina	+497	5,3
3 godziny	+495	5,3
5 godzin	+485	5,3
8 godzin	+466	5,3

Tabela 8. Wpływ efektu suspensji na wielkość Eh

Czas sedymentacji w min.	Eh mV	pH
15	+210	8,0
3	+290	7,9

Tabela 9. Wpływ czasu przechowywania próbek glebowych na Eh

Pomiar po dniach	Eh mV	pH
2	+481	5,3
3	+488	5,3
10	+497	5,3
18	+507	5,3

W Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie do pomiarów potencjału redoks gleb w polu stosuje się urządzenie skonstruowane w oparciu o model Instytutu Łączności (ryc. 3). Urządzenie składa się z sondy i miernika. Sonda jest wykonana z rury aluminiowej o długości 1 m. Końcówka sondy wykonana z odlewu żywicznego posiada umieszczoną współśrodkowo komorę elektrody kalomelowej, a na dolnej jej części osadzone są 4 elektrody Pt, do których przyłączono izolowane przewody. Przewody te, wraz z oznaczonym innym kolorem przewodem elektrody kalomelowej, wyprowadzone są przez rurę aluminiową na zewnątrz. Dolne zakończenie sondy stanowi korek wykonany z drewna nieżywicowego. Sam potencjał mierzy się za pomocą zmodyfikowanego pH-metru polowego typu 8a polskiej produkcji.

ZNACZENIE POMIARÓW POTENCJAŁU REDOKS W GLEBACH

Stan oksydoredukcyjny gleb mierzy się bezpośrednio potencjałem redoks, ODR (wydatek dyfuzji tlenu) oraz potencjałem elektrody tlenowej /12/. Elektroda tlenowa jest przydatna jedynie we względnie aerobowych warunkach. Pomiar ODR są trudne, szczególnie przy Eh mniejszych od +200 mV. Pomiar Eh daje najlepsze wyniki w warunkach redukcyjnych. Warunki takie panują w glebach zalewanych wodą, gdzie większe stężenie jonów aktywnie redukujących i związków organicznych daje dużą stabilność SEM i dobrą powtarzalność wyników.

Według Luriego, Eh w glebach waha się w granicach od 100 do 750 mV. Wartość 750 mV wiąże się z pełną aerobiozą, przy której zachodzi naruszenie żywienia roślin, a wartości niższe od 200 mV są związane z procesami redukcyjnymi czasem również szkodliwymi dla roślin. Bażenow i współprac. /7/ przyjmują też wartość 200 mV jako odgraniczenie stanu utlenienia i redukcji w glebach.

Patrick /47/ proponuje cztery zakresy potencjału redoks w glebach: powyżej 400 mV (gleby utlenione), od 100 do 400 mV (gleby średnio zredukowane), od -100 do 100 mV (gleby zredukowane) i od 100 do -300 mV (gleby silnie zredukowane).

Granice pomiędzy utlenianiem i redukcją wyznacza Fe (II-III). Potencjał Fe (II-III) zmniejsza się wraz ze wzrostem pH na skutek hydrolizy $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; hydroliza $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ temu zmniejszeniu częściowo przeciwdziała. Potencjał Fe (II-III) równy 270 mV w przybliżeniu oznacza początek redukcji N, Mn i Fe w glebach o pH 7. Silniejsze warunki redukcyjne są potrzebne do redukcji S.

Zmiany Eh i pH są głównymi czynnikami ruchu i akumulacji związków Fe i Mn w glebach. Zagadnieniem tym zajmowało się wielu badaczy /4, 17, 18, 27, 30, 43, 50, 62/. Collins i Buol /17/ w badaniach wpływu Eh - pH środowiska na Fe i Mn w glebie posługiwali się (ryc. 4) teoretycznymi diagramami stabilności Eh - pH /15/. Oznaczali oni: 1/ stabilność form stałych Fe i Mn w równowadze z ich formami rozpuszczalnymi; 2/ wytrącenie Fe i Mn

z roztworu monopierwiastkowego i z mieszaniny obu pierwiastków; 3/ odwracalność niektórych reakcji wymagających obecności Fe i Mn; 4/ wpływ zakwaszenia na beztlenowe zawiesiny Mn w różnym czasie. Stwierdzono, że dla wszystkich układów jednopierwiastkowych uzyskane doświadczalnie dane były zgodne z założeniami teoretycznymi. Gdy jednak Fe^{2+} i Mn^{2+} występowały razem, wytrącanie Fe przy wartościach Eh – pH niższych niż na ogół potrzebne do wytrącania Mn interferowało z Mn^{2+} . Usuwanie Mn^{2+} następowało zarówno na drodze okłudowania, jak i sorpcji przez stałą fazę strątu Fe. Niektóre z tych reakcji były w ciągu krótkiego czasu nieodwracalne. Zakwaszenie wytrąconych mieszanin Fe – Mn nie rozpuszczało Fe i tylko niewielka ilość Mn przechodziła do roztworu, przy czym następowała reakcja wymiany Fe^{2+} na H^+ lub H_3O^+ . W środowisku beztlenowym wysoką wartość Eh otrzymywano po zakwaszeniu strąków przez HCl. W tych warunkach tworzyły się tlenki Mn o wyższych wartościowościach.

W innej pracy /18/ autorzy ci badali wpływ zmian Eh przy stałych wartościach pH (5,8–6,0) na uruchomienie i akumulację Fe i Mn w profilach gleb piaszczystych. Okazało się, że przy ruchu jonów w dół profilu glebowego Mn koncentrował się poniżej strefy koncentracji Fe. Gdy zaś ruch był skierowany ku górze, sytuacja wyglądała odwrotnie. W środowisku kwaśnym utlenianie Fe^{2+} i Mn^{2+} było powolne. Stwierdzono również, że wytrącanie Fe przy różnych wartościach Eh, a przy stałym pH (5,8–6,0) powodowało częściowe usuwanie Mn^{2+} z roztworu. Było to wynikiem sorpcji Mn^{2+} przez uwodnione tlenki Fe, naładowane ujemnie przy pH większym od 5,1. Większa część jednak Mn wytrącała się niezależnie od Fe.

Podobne badania, tylko dla Fe, przeprowadził Yamane /62/, a dla Se – Geering i współprac. /25/. Ci ostatni rozpatrywali występowanie Se w roztworze glebowym w czterech stanach utleniania (+4, +6, 0 i -2), zależnych od Eh, pH gleby oraz jonów, z którymi Se tworzy połączenie. Występowanie Se w wyższych stanach utleniania jako SeO_4^{2-} lub w niższych (Se^0 lub Se^{2-}) prześledzono na diagramie Eh-pH (ryc. 5).

Hem (cyt. wg 44) stwierdził, że wraz ze wzrostem wartości pH lub Eh obniżała się w roztworze glebowym zawartość Fe i Mn. Przy określonym

potencjale redoks i pH aktywność Mn była większa niż Fe, np. przy Eh = 300 mV i pH 8 aktywność Mn^{2+} wynosiła 10 ppm, a Fe^{2+} tylko $4,2 \times 10^{-9}$ ppm.

Według Meeka i współprac. /44/ przemiany Fe i Mn w glebach odbywają się głównie pod wpływem mikroorganizmów, częściowo również na drodze utleniania chemicznego pod wpływem wzrostu wartości pH lub Eh. W badaniach swych cytowani autorzy uwzględniali wpływ substancji organicznej, czas zalewania gleby wodą i temperatury na stężenie Fe i Mn w roztworze glebowym oraz określili zależność między Eh a stężeniem Fe i Mn w tym roztworze. Samo zalewanie gleby wodą, bez dodatku substancji organicznych, w niewielkim tylko stopniu obniżyło Eh niezależnie od temperatury. Dodatek substancji organicznej przy wyższej temperaturze powodował obniżenie Eh do -100 mV, przy niższych zaś temperaturach do 0 mV. Czas zalewu gleby nie miał większego wpływu na Eh. Sam zalew, bez udziału substancji organicznej, zwiększał stężenie Mn^{2+} i Fe^{2+} w roztworze do 3,7 i 2,1 ppm, natomiast kombinacja zalewu z dodatkiem substancji organicznej przy wysokiej temperaturze zwiększała to stężenie do 46 i 30 ppm. W roztworze glebowym stwierdzono prawie dwukrotnie więcej Mn niż Fe. Współczynnik korelacji pomiędzy Eh i rozpuszczalną formą Fe i Mn wahał się od -0,48 do -0,71, wykazując obecność innych czynników wpływających na Eh (pH, substancja organiczna, fosforany, rozpuszczalne sole, mikroorganizmy).

Ruchami oraz akumulacją żelaza i innych pierwiastków w profilach glebowych interesowali się w Polsce: Konecka-Betley /33/, Kowalkowski /35/, Kuźnicki /36/, Motowicka-Terelak /45/ oraz Siuta i inni /57-59/.

Przedmiotem badań były również zależności między związkami azotowymi a potencjałem redoks w glebach. Balley /5/ stwierdził, że dodatek NO_3^- do gleb o wyjściowym Eh -300 mV podwyższał wartość potencjału do +200 mV. Patrick /47/ rejestrował straty azotanów w glebie przy Eh od 300 do 400 mV, natomiast Bażenow /7/ wykazał, że Eh od 400 do 450 mV stanowi optimum do przechodzenia azotanów w azotyny; przy 350-400 mV azotyny przechodzą w amoniak, a przy 200-300 mV tlenek żelazowy w tlenek żelazawy.

Bohn /12/ podaje, że przy pH 7 azotan jest w glebach redukowany przy potencjale 225 mV, mangan przy 200 mV, żelazo przy 120 mV i siarczan

przy 150 mV. Gotoh i współprac. /27/ przyjmują natomiast dla redukcji żelaza 280 mV i dla redukcji siarczynu 100 mV.

Zajmowano się też wpływem fizycznych właściwości na wielkość potencjału redoks w glebach /19, 28, 41, 56/. Grable i współprac. /28/ w glebach zróżnicowanych pod względem stanu agregatowego i wilgotności stwierdzili ścisłą zależność pomiędzy Eh i ODR, wyrażoną wartością $r = 0,97$ ($Eh = 264 + 1,81 x$), oraz zależność Eh od porowatości powietrznej gleb

ryc. 6. Podobne wyniki otrzymał również McKegue /41/. Ponadto autorzy ci wykazali, że dodatek azotu do gleby spowodował znaczne obniżenie wartości Eh (ryc. 7). Copeland /19/ inkubował siedemnaście gleb przez 8 tygodni, badając wpływ dwu poziomów wilgotności optymalnej i stanu nasycenia oraz dwu stanów zwięzłości ($1,20$ i $1,80 \text{ g/cm}^3$) na potencjał redoks tych gleb. Potencjał ten wahał się od 712 do 820 mV, przy czym największe jego wartości charakteryzowały gleby nie poddane zagęszczeniu o optymalnej wilgotności, a najniższe występowały w nie nasyconych wodą zwięzłych glebach.

Dzanko i współprac. /20/ mierząc Eh różnych gleb pod różnymi okrywkami roślinnymi stwierdzili, że jego wartość lepiej charakteryzuje środowisko ekologiczne niż inne charakterystyki fizyczne. Potencjał redoks był związany z typem gleby i nie zależał od chwilowych zmian wilgotności gleb. Stosunki $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ nie zawsze odpowiadały wartości Eh, ale ściśle odgraniczały zbiorowiska ekologiczne: leśne, w pobliżu rzek i nie zalewane wodą.

Błagowidow i współprac. /9/, McKenzie i współprac. /42/, Kauriczew i współprac. /32/ udowadniają, że gleby o różnej genezie charakteryzują się odmiennymi wartościami Eh w profilach. Dla gleb ZSRR /1/ potencjał ten różnicuje się w zależności od typu gleby: w glebach bielcowych wynosi od 600 do 750 mV, w czarnoziemach od 450 do 600 mV, w szaroziemach od 350 do 450 mV. Nałożenie się procesu darniowego na bielcowy oraz łąkowego na czarnoziemy obniża Eh do 200, a nawet do 100 mV. Rozkład potencjału redoks w profilach różnych typów gleb i pod różnymi uprawami (ryc. 8) przedstawił również Flaig i współprac. /23/.

Sell-Bekman i współprac. /55/ wyniki swoich badań podsumowują następującymi wnioskami:

1. Istnieje zależność pomiędzy profilowym rozmieszczeniem wartości Eh a stopniem oglejenia gleb.

2. W glebach ze zmiennymi stosunkami wodno-powietrznymi pomiar Eh pozwala określić okresy z dominacją warunków redukcyjnych.

3. Pomiary Eh pozwalają uchwycić w zbliżonych do siebie pod względem cech morfologicznych profilach różnice w stosunkach redoks, związane z charakterem uwilgotnienia (wody zastojowe czy ruchome, wody ubogie czy zasobne w tlen), usytuowaniem gleb w mikrorzeźbie terenu oraz z czasem trwania uprawy gleby.

4. Na wielkość Eh wpływa rodzaj skały macierzystej: gleby wytworzone ze skał wapiennych odznaczają się znacznie niższymi wartościami Eh niż gleby ubogie w Ca znajdujące się w podobnych warunkach uwilgotnienia.

Flis-Bujak /24/ mierzyła w ciągu 3 lat dynamikę Eh gleb pseudobielicowych wytworzonych z utworów pyłowych pochodzenia wodnego, występujących na Płaskowyżu Tarnogrodzkim. Pomiary te wiązała z dynamiką Fe^{2+} i Fe^{3+} , wilgotnością, temperaturą gleby oraz z niektórymi frakcjami próchnicy ryc. 9. Stwierdziła ona dodatnią istotną korelację Eh z Fe^{2+} , wilgotnością gleby oraz ujemną – z ilością frakcji ruchomej próchnicy.

Liczni autorzy przedstawiają w swoich pracach wyniki pomiarów Eh w glebach zalewanych wodą /2, 3, 19, 30, 31, 38, 39, 49, 50, 52, 60, 61, 63, 64/. Zalewanie gleb wodą stwarza warunki redukcyjne zwiększające przyswajalność tych pierwiastków, które przy znacznej redukcji mogą się znaleźć w toksycznym nadmiarze.

Larieszyn i współprac. /38/ wskazują, że potencjał redoks okazuje się szczególnie ważnym wskaźnikiem charakteryzującym kierunek i tempo procesów mikrobiologicznych i biochemicznych zachodzących w zalewanych glebach pól ryżowych. Obok pomiarów Eh autorzy ci oznaczali również FeO rozpuszczalny w kwasie, wilgotność gleb oraz ich temperaturę (ryc. 10). Stwierdzili oni, że po zalaniu pól wodą następowały intensywne procesy redukcji w całym profilu glebowym. Szybkość procesów utleniania zależała od szybkości wysychania gleb. Strefa maksymalnej redukcji przesuwiała się w czasie w głąb profilu glebowego i w pierwszym roku zalewu była najinten-

Tabela 10. Dynamika potencjału redoks w szaroziemnej

Wariant	Głębokość w cm	Terminy pobierania					
		przed zalewem			po wschodach		
		Eh	pH	rH ₂	Eh	pH	rH ₂
Kontrola	0-10	387	8,0	29,7	199	8,2	23,0
	10-20	372	8,2	28,7	197	8,2	23,0
	20-40	357	8,3	27,9	207	8,1	22,9
N 120	0-10	363	8,0	28,2	200	8,1	22,8
	10-20	384	8,0	28,8	203	8,2	23,1
	20-40	390	8,1	29,2	220	8,1	23,5
N ₁₂₀ P ₆₀	0-10	383	8,2	29,2	192	8,0	22,4
	10-20	370	8,1	28,6	207	8,0	22,7
	20-40	368	8,2	28,7	228	8,1	23,8
N ₁₂₀ P ₁₂₀	0-10	375	8,0	28,5	197	8,3	23,2
	10-20	385	8,2	29,2	207	8,3	23,3
	20-40	395	8,3	29,8	242	8,2	24,4

zasolonej glebie pod uprawę ryżu

próbek gleb

strzelanie w źdźbło			kłoszenie			miesiąc po zbiorze		
Eh	pH	rH ₂	Eh	pH	rH ₂	Eh	pH	rH ₂
97	8,7	20,5	152	8,2	21,9	330	8,1	27,3
92	8,6	20,2	172	8,1	21,9	300	8,0	26,0
207	8,6	24,2	237	7,9	23,8	290	8,0	25,7
72	8,6	19,6	172	8,1	21,9	355	8,0	27,8
97	8,4	19,8	177	8,0	22,0	340	7,9	27,1
205	8,4	23,8	225	8,0	23,6	312	7,8	26,0
67	8,4	19,1	142	8,3	21,3	342	7,9	27,3
97	8,2	19,4	177	8,11	22,2	327	7,8	26,5
207	8,2	23,4	227	8,0	23,5	302	7,9	25,8
67	8,5	19,3	137	8,1	20,8	362	8,0	28,1
77	8,3	19,2	147	8,0	20,9	320	8,0	26,6
217	8,4	24,0	217	8,0	23,3	312	7,9	26,5

sywniejsza w poziomie 0–10 cm, a w drugim na głębokości 10–20 cm. Autorzy ci określili również /39/ stosunki redoks wód gruntowych, wód zalewowych i wód pól ryżowych. Znajdowali oni wysoką wartość Eh w badanych wodach (360–550 mV) oraz brak korelacji między Eh i stężeniem rozpuszczonego w wodzie tlenu. W wodach gruntowych zaznaczał się niedobór tlenu, gdyż wody zalewowe, zasobne w tlen, w czasie przechodzenia w głąb gleb pól ryżowych traciły większość tego tlenu na utlenianie i zobojętnienie produktów podlegających redukcji.

Również Ponnampuruma i współprac. /49/ stwierdzili, że najlepszym wskaźnikiem optimum stosunków redukcyjnych gleb dla ryżu jest ich potencjał redoks. Obok Eh mierzyli oni pH gleb, zawartość w nich Fe^{2+} , NO_3^- , NO_2^- i substancję organiczną. Potencjał wahał się w granicach od -350 do +620 mV, przy czym ściśle ujemnie korelował z pH ($\text{Eh} = 0,851 - 0,056 \text{ pH}$; $r = -0,739$). Po zalaniu gleb wodą ich potencjał zmniejszał się, ale intensywność jego zmian w czasie zależała od gleby. Gleby ubogie w substancję organiczną wykazywały bardzo łagodne obniżenie się Eh i dodatni potencjał nawet po 180 dniach od zalania. Potencjały gleb traktowanych azotanami zmieniały się wolniej niż gleb bez azotanów (ryc. 11). W glebach o dużej zawartości aktywnego Mn, ale ubogich w substancję organiczną potencjał obniżał się gwałtownie do wartości 100 mV w pierwszym tygodniu zalania, a potem bardziej łagodnie do -50 mV po 180 dniach zalania. Obniżanie się potencjału w glebach zasobnych w aktywne Fe było buforowane w zakresie od -50 do -200 mV. Gwałtowny spadek potencjału nastąpił w glebach gruboziarnistych, ubogich w azotany, Mn, Fe, ale zasobnych w substancję organiczną. Kierunek zmian potencjałów glebowych był często niezgodny z kierunkiem zmian rozpuszczalnego Fe^{2+} i Mn^{2+} (ryc. 12). Autorzy dochodzą do końcowego wniosku, że potencjały gleb zredukowanych są potencjałami systemów organicznych produkowanych przez bakterie i enzymy.

Baženow i Rubcowa /7/ uzyskali podobne dane dla gleb pól ryżowych. Potencjał tych gleb był większy przed zalaniem; po zalaniu stopniowo zmniejszał się, osiągając minimum w fazie krzewienia się ryżu (tab. 10). Potem zwiększał się aż do stanu wyjściowego w 40 dni po spuszczeniu wody.

Odwrotnie, zmiana Eh była zależna od temperatury gleby i wody nawadniającej. Po okresie 3 lat uprawy ryżu potencjał gleb spadał z 400–500 mV (rH_2 30–31,7) do 300–330 mV/ rH_2 25,8–27,0/. Nawożenie mineralne nie miało istotnego wpływu na wielkość Eh w glebach.

Potencjał redoks gleb leśnych charakteryzowali: Bonner i Ralston /13/, Pierce /48/, Flaig i współprac. /23/, Buchholz /14/, Pragg i współprac. /15/. Bonner i Ralston inkubowali glebę leśną przez 25 dni, przy pełnej wilgotności oraz z dodatkiem substancji organicznych i składników pokarmowych (tab. 11). Duże zmiany potencjału redoks były czynnikiem oddziaływania mikroorganizmów anaerobowych. Niskie potencjały wskazują na silne warunki redukujące, które były spowodowane nie tylko małą ilością tlenu, ale również zwiększeniem się rozpuszczalności Fe, Al i Mn oraz akumulacją siarkowodoru, metanu i wodoru. Sama substancja organiczna nie powodowała zmian potencjału.

Tabela 11. Zmiany potencjału redoks mV w nienasyconej glebie leśnej inkubowanej przez 25 dni

Gleba	21–27°C		5°C	
	+H ₂ O	pożywka	+H ₂ O	pożywka
Bez dodatków	+70	-30	+36	-6
Sacharoza 5%	-676	-682	-76	-55
Igły sosny 5%	-608	-106	-60	-85
Liście topoli	-660	-102	-82	-121

Buchholz /14/ w wodach pochodzących z profilu gleb leśnych stwierdził zależność Eh od zawartości Fe.

PODSUMOWANIE

Potencjał redoks w glebach jest potencjałem mieszanym i nie odpowiada

ilościowo równaniu Nernsta. Stąd też może mieć zastosowanie jedynie do jakościowej charakterystyki warunków oksydoredukcyjnych panujących w glebach. Do pomiarów potencjału stosuje się elektrodę Pt oraz nasyconą elektrodę kalomelową. Znaczne błędy przy pomiarach potencjału są związane z polaryzacją oraz zatrutowaniem się elektrod Pt. Zjawiska te można usunąć przez dobór miernika o dużym oporze wewnętrznym oraz przez dokładne oczyszczenie elektrod Pt przed pomiarem. Omówione zjawiska uniemożliwiają pozostawianie elektrod Pt przez dłuższy czas w glebie. Do polowych pomiarów potencjału redoks w glebach dobrze nadaje się elektroda-sonda, stosowana w Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie, oraz polowy pH-metr polskiej produkcji typ 8a. Potencjał redoks najlepiej charakteryzuje stosunki oksydoredukcyjne w środowiskach ubogich w tlen i powinien stanowić uzupełnienie pomiarów ODR oraz pomiarów wykonywanych elektrodą tlenową. Potencjał redoks w glebach waha się w dość dużych granicach od 100 do 750 mV, ale może spadać i do -300 mV. Zmiany tego potencjału w glebach są na ogół dość powolne. W warunkach jednak gwałtownej zmiany stosunków wodnych lub wprowadzenia nawozów azotowych zmiany te mogą być bardzo szybkie. Potencjał redoks w glebach zależy od składu i aktywności mikroflory glebowej, charakteru przekształceń substancji organicznej oraz od składu tworzących się produktów mineralizacji. Jest on czułym wskaźnikiem stosunków wodno-powietrznych w glebach oraz intensywności rozwoju mikroorganizmów. Od niego i od wartości pH w głównej mierze zależy rozpuszczalność oraz ruchliwość związków Fe i Mn w profilach glebowych. W wielu przypadkach dobrze charakteryzuje on przebieg procesów glebotwórczych, dając wskaźniki koncentracji niektórych składników glebowych.

Na podstawie omówionego piśmiennictwa nasuwają się propozycje dalszych kierunków badań w zakresie potencjału redoks w glebach. Jest to:

- 1) badanie metodyczne usuwania zjawiska zatrutowania się elektrod Pt,
- 2) określanie składowych elementów potencjału redoks w glebach,
- 3) rejestracja zmian potencjału redoks w glebach organicznych oraz badanie wpływu nawożenia i zabiegów wodno-melioracyjnych na wielkość tego potencjału.

PIŚMIENNICTWO

1. Agrochimiczeskije metody issledowanija poczw, AN SSSR, Izdatielstwo AN SSSR, Moskwa 1960.
2. Aomine S.: A review of research on redox potentials of paddy soils in Japan, *Soil Sci.*, 1962, 94.
3. Armstrong W.A.: The relationship between oxidation-reduction potentials and oxygen-diffusion levels in some waterlogged organic soils, *J. Soil Sci.*, 1967, 18.
4. Baas Becking L.G.M., Kaplan I.R., Moore D.: Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, 1960, 86.
5. Balley L.D., Beauchamp E.G.: Nitrate reduction and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated soils, *Can. J. Soil Sci.*, 1971, 51.
6. Barrow G.M.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1971.
7. Baženow N.K., Rubcowa I.G.: *Dinamika okislitielno-wosstanowitelnykh usłowii i potencjała sieroziemno-ługowych poczw pod risom*, *Poczwowiedienije*, 1969, 10.
8. *Biologiczne procesy oksydoredukcyjne. Praca zbiorowa pod red. I. Chmielewskiej*, PWN, Warszawa 1953.
9. Błagowidow N.L., Rabinowicz W.A., Sell Bekman I.J.: O charakterie zmienienia okislitielnego potencjała po profilu niektórych poczw Leningradzkiej oblasti, *Poczwowiedienije*, 1957, 6.
10. Bohn H.L.: Electromotive force of inert electrodes in soil suspensions, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1968, 32.
11. Bohn H.L.: The EMF of platinum electrodes in dilute solutions and its relation to soil pH, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1969, 33.
12. Bohn H.L.: Redox potentials, *Soil Sci.*, 1971, 112, 1.

13. Bonner F.T., Ralston C.W.: Oxidation-reduction potential of saturated forest soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1968, 32.
14. Buchholz F.: Redoxpotentiale und Sauerstoffgehalt im Grundwassersandiger Waldböden Nordostdeutschlands, *Zeitschr. Pfl. Düng. Bodenkunde* 1961, 94, 2/3.
15. Campbell J.A., Whitaker R.A.: A periodic table based on potential - pH diagrams, *J. Chem. Ed.*, 1969, 46.
16. Chemia fizyczna. Praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1966.
17. Collins J.F., Buol S.W.: Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and or manganese equilibria, *Soil Sci.*, 1970, 110, 2.
18. Collins J.F., Buol S.W.: Patterns of iron and manganese precipitation under specified Eh-pH conditions, *Soil Sci.*, 1970, 110, 3.
19. Copeland Q.L.J.: A study of the influence of moisture and compaction on soil oxidation-reduction potentials, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1957, 21.
20. Dzatko M., Bartosova: Oxidacno-redukčne pomery v podach Podunajskej Niziny. Vedecke Prace Laboratoria Podoznalectva v Bratislavie, 1967, 2.
21. Ebertova H.: Metoda stanoveni oxido-redokcnych potencialu v roztocich humatu v kompostu a v pude, *Rostlinna vyroba* 1959, 5.
22. Flaig W., Scharrer K., Judel G.K.: Zur Methodik der Bestimmung des Redoxpotentials im Boden, *Zeitschr. Pfl. Düng. Bodenkunde* 1955, 68, 2.
23. Flaig W., Scharrer K., Judel G.K.: Bestimmung des Redoxpotentials von Bodenprofilen, *Zeitschr. Pfl. Düng. Bodenkunde* 1955, 68, 3.
24. Flis-Bujak M.: Specyfika procesów typologicznych w glebach Płaskowyżu Tarnogrodzkiego ze szczególnym uwzględnieniem przemian próchnicy. Część II. *Annales UMCS Lublin, sectio E*, 1972, vol. XXVI.
25. Geering H.R., Cary E.E., Jones L.H.P., Allaway W.H.: Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1968, 32, 1.
26. Glasstone S.: Podstawy elektrochemii, PWN, Warszawa 1956.

27. Gotoh S., Yamashita K.: Oxidation-reduction potential of a paddy soil in situ with special reference to the production of ferrous iron, manganous manganese and sulfide, *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 1966, 12.
28. Grable A.R., Sienner E.G.: Effects of bulk density, aggregate size, and soil water suction on oxygen diffusion, redox potentials, and elongation of corn roots, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1968, 32, 2.
29. Hoare J.P.: Oxygen overvoltage measurements on bright platinum in acid solution. III. Nitric acid - passivated bright platinum, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, 112.
30. Jeffrey J.W.O.: Iron and the Eh of water - logged soils with particular reference to paddy, *J. Soil Sci.*, 1960, 11.
31. Jeffrey J.W.O.: Measuring the state of reduction of a water logged soil, *J. Soil Sci.*, 1961, 12.
32. Kauriczew J.S., Suszkowa W.S.: Okislitielno-wosstanowitielnyje uslovia poczw liegkogo mechaniczeskogo sostawa Mieszczenskoj Nizmiennosti, *Poczwowiedienije*, 1967, 5.
33. Konecka-Betley K.: Zagadnienie zelaza w procesie glebotworczym, *Roczn., Glebozn.*, 1968, t. XIX, z. 1.
34. Kortum G.: *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1970.
35. Kowalkowski A.: General regularities of free Si-, Al-, Fe-oxides profile distribution in podzolic soils of Ostrzeszów Hills, *Roczn. Glebozn.*, 1968, t. XIX dodatek .
36. Kuźnicki F.: Zawartość w glebie wolnego zelaza, glinu i wolnej krzemionki jako kryterium typologiczne, *Roczn. Glebozn.*, 1970, t. XXI, z. 1.
37. Kuźnicki F., Skłodowska P.: Wpływ procesów glebotwórczych na zawartość zelaza i glinu w kompleksach próchniczo-mineralnych, *Roczn. Glebozn.*, 1969, t. XX, z. 1.
38. Larieszin W.G., Kauriczew I.S.: Okislitielno-wosstanowitielnyj režim poczw sołoncowego kompleksa pod kulturno zatopliajemego risa w Sarpińskiej nizmiennosti, *Izwestija TSCha*, 1969, 6.

39. Larieszin W.G., Kauriczew I.S.: Okislitielno-wosstanowitielnoje so-
stojanije poliwnych i poczwienno-gruntowych wod risowych polej w Sar-
piskoj nizmiennosti, Izwiestija TSCha, 1970, 3.
40. Lingane J.J.: Elektroanaliza chemiczna, PWN, Warszawa 1960.
41. McKeague J.A.: Relationship of water table and Eh to properties of
three clay soils in the Ottawa Valley, Can. J. Soil Sci., 1965, 45.
42. Mc Kenzie L.J., Erickson A.E.: The use of redox potentials in studies
of soil genesis, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1954, 18.
43. Mc Kenzie L.J., Whiteside E.P., Erickson A.E.: Oxidation-reduction
studies on the mechanism of B horizon formation in podzols, Soil Sci.
Soc. Amer. Proc., 1960, 24.
44. Meek B.D., McKenzie A.J., Grass L.B.: Effects of organic matter,
flooding time and temperature on the dissolution of iron and manganese
from soil in situ, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1968, 32, 5.
45. Motowicka-Terelak T.: Badania nad rozmieszczeniem żelaza w profilu
gleb bielcowych i pseudobielcowych. Pam. Puł., 1967, z. 30.
46. Nowikow P.M.: Ustanowka postojannych elektrodow dla izuczenija di-
namiki okislitielno-wosstanowitielnych usłowii w poczwach, Poczwow-
wiedienije, 1960, 5.
47. Patrick W.M.J.: Nitrate reduction rates in a submerged soil as affected
by redox potential, Trans. Int. Congr. Soil Sci. 7th Madison, Wis.
1960, 2.
48. Pierce R.S.: Oxidation-reduction potential and specific conductance
of ground water: their influence on natural forest distribution, Soil
Sci. Soc. Amer. Proc., 1953, 17.
49. Ponnampuruma F.N., Castro R.U.: Redox systems in submerged soils,
Trans. Inter. Congr. Soil Sci. 8th (Bucharest) 1964, III.
50. Ponnampuruma F.N., Tianco E.M., Loy T.: Redox equilibria in
flooded soils, Soil Sci., 1967, 103.
51. Praag H., Van Weissen F., Delacour F.: Redox potential determina-
tions in soils of the Ardenne forests, Pedologie, Gand, 1970, 20.

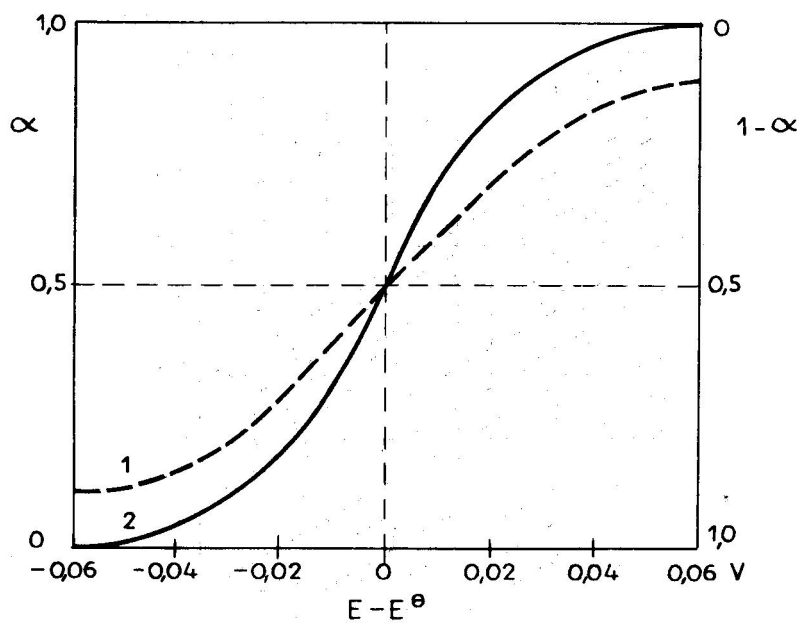
52. Quispel A.: Measurement of the oxidation-reduction of normal and inundated soils, *Soil Sci.*, 1947, 63.
53. Rabinowicz W.A., Kurowskaja O.W.: Primienienije platinrowanych stieklanych elektrodow dla polewych opriedielenii okislitielno-wosstanowitielnago potencjala poczw, *Poczwowiedienije*, 1953, 4.
54. Rickman R.W., Letey J., Aubertin G.M., Stolzy L.H.: Platinum micro-electrode poisoning factors, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1968, 32, 2.
55. Sell-Beckman I.J., Rabinowicz W.A., Kurowskaja O.B.: Profilynye kriwyje okislitielno-wosstanowitielnago potencjala w swiazi s usłowijami poczwoobrazowania, *Poczwowiedienije*, 1960, 6.
56. Sierdobolskij I.P., Sinjagina M.G.: Okislitielno-wosstanowitielnije usłowija agriegatow czernoziomnych poczw, *Poczwowiedienije*, 1953, 1.
57. Siuta J.: Zjawiska i skutki procesu glejowego, *Post. Nauk Roln.*, 1961, 1.
58. Siuta J.: Wpływ procesu glejowego na kształtowanie się cech morfologicznych i właściwości chemicznych profilu glebowego. Gleby bielcowe wytworzone z gliny żwałowej, *Pam. Puł.*, 1963, z. 9.
59. Siuta J., Gawęda Z.: Geneza i skład chemiczny nowotworów żelazistych, *Roczn. Nauk Roln.*, 1961, t. 84-A-1.
60. Yamane I., Sato K.: Initial rapid drop of oxidation-reduction in submerged air-dried soils, *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 1968, 14.
61. Yamane I.: Reduction of nitrate and sulfate in submerged soils with special reference to redox potential and watersoluble sugar content of soils, *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 1969, 15.
62. Yamane I.: Eh - pH diagrams of iron systems in relation to flooded soils, *Rep. Inst. Agric. Res. Tohoku Univ.*, 1970, 21.
63. Yamane I., Sato K.: Some problems in the measurement of Eh of flooded soils, *Rep. Inst. Agric. Res. Tohoku Univ.*, 1970, 21.
64. Yu T.J., Liu C.K.: Oxidation-reduction processes in paddy soils and their relation to the growth of rice, *Soils and Fert.* 1965, 28.

OPIS RYCIN

- Ryc. 1. Zależność potencjału redoks od stopnia utlenienia. Krzywa 1 dotyczy $\alpha = 1$, krzywa 2 dotyczy $\alpha = 2$.
- Ryc. 2. Zależność między E, rH i pH (wg 8).
- Ryc. 3. Aparatura do pomiarów potencjału redoks w glebach, stosowana w Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie.
- Ryc. 4. Diagram stabilności Eh-pH dla wodnych roztworów Fe i Mn przy temperaturze 25°C. Kółka i kwadraciki oznaczają wartości Eh i pH, przy których Fe i Mn zaczynają się wytrącać z czystych roztworów.
- Ryc. 5. Potencjały redoks par Se i niektórych par redoks wpływających na stan utlenienia Se w glebach jako funkcje pH (linia przerywana rozdziela gleby utleniane od redukowanych).
- Ryc. 6. Wpływ porowatości powietrznej gleb na potencjał redoks.
- Ryc. 7. Wpływ N_2 na potencjał redoks gleb.
- Ryc. 8. Rozkład potencjału redoks w różnych typach gleb.
1 - gleba brunatna leśna, 2 - gleba brunatna uprawna, 3 - gleba biellicowo-glejowa leśna, 4 - gleba glejowa uprawna, 5 - czarna ziemia uprawna, 6 - bielica próchniczno-żelazista.
- Ryc. 9. Dynamika potencjału redoks w profilu gleby pseudobielicowej w 1969 r. A, B, C - temperatury na głębokości 10, 20 i 50 cm; 1, 2, 3 - poziomy 0-20, 20-40 i 50-70 cm.
- Ryc. 10. Dynamika właściwości oksydoredukcyjnych gleby jasno kasztanowej pod ryżem. 1 - temperatura °C, 2 - wilgotność w %, 3 - Eh w mV, 4 - rozpuszczalne w kwasie FeO w mg/100 g gleby.

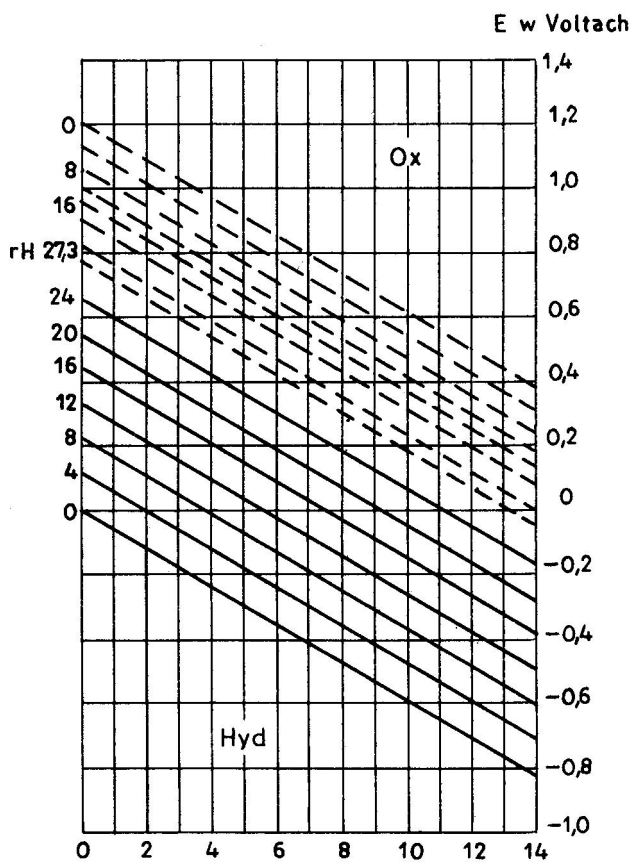
Ryc. 11. Zmiany Eh w glebach zalanych wodą /a/ oraz wpływ azotanów na zmianę Eh /b/.

Ryc. 12. Zmiany Eh oraz zawartości Fe i Mn w glebach zalanych wodą.



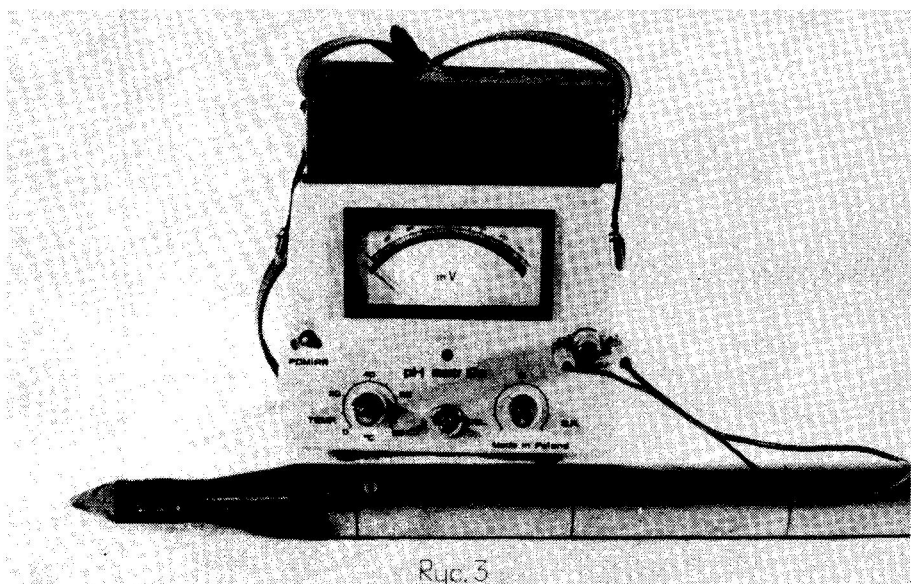
$E - E^0$

Ryc.1

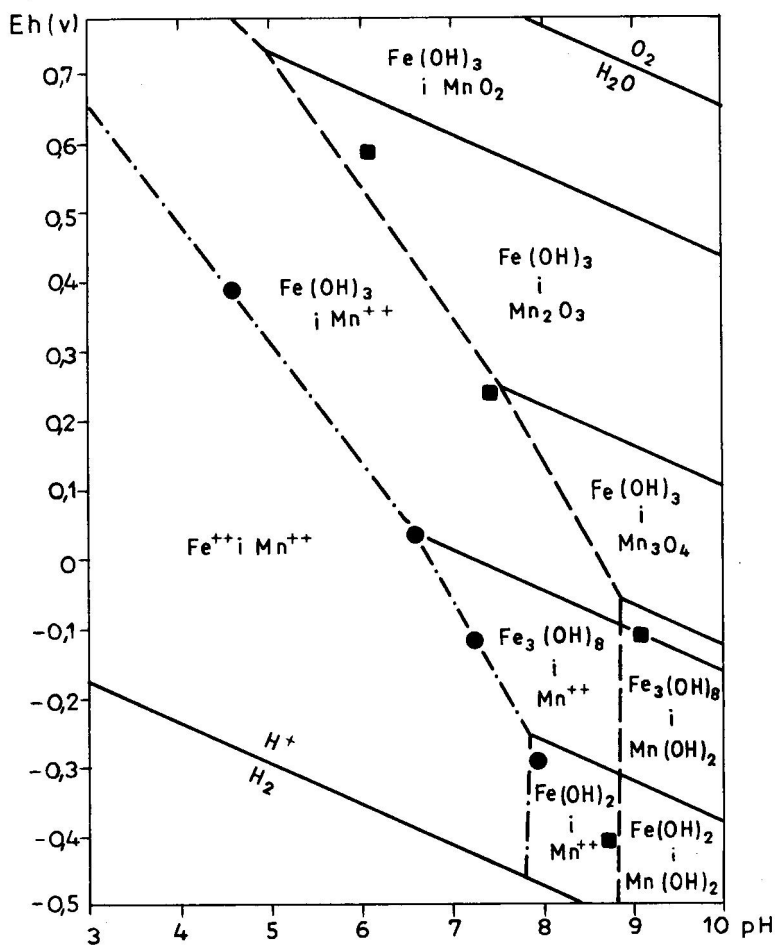


Ox – zakres nadciśnienia tlenu
 Hyd – nadciśnienie wodoru

Ryc. 2

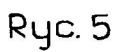


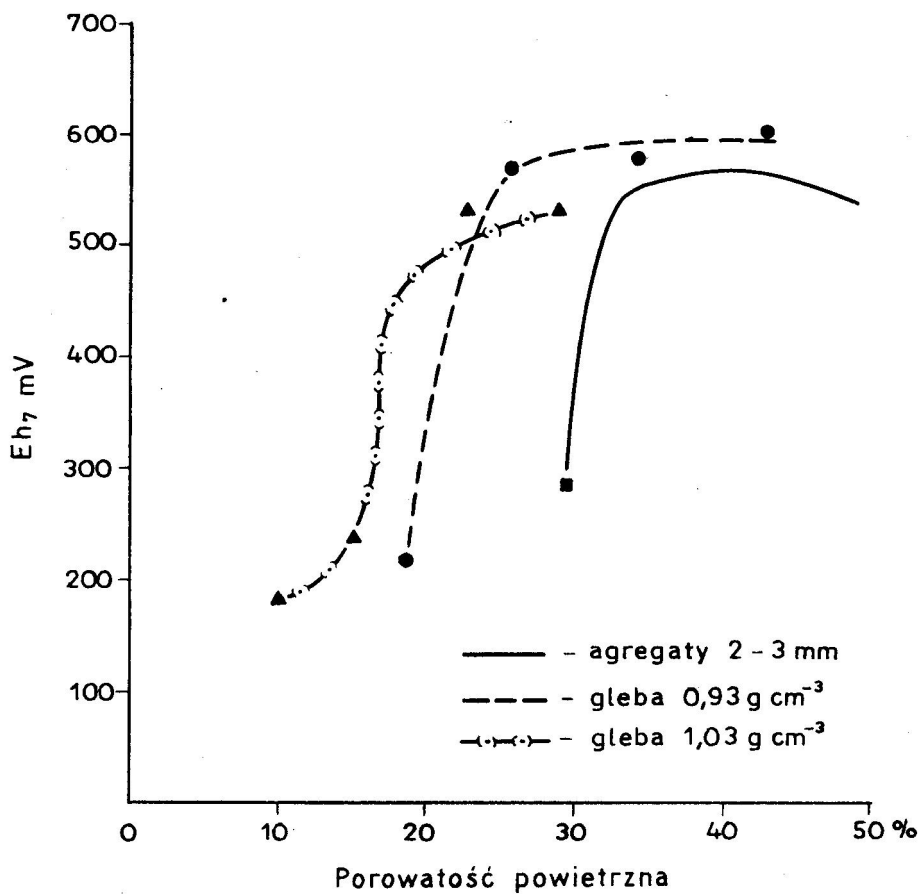
Ryc. 3



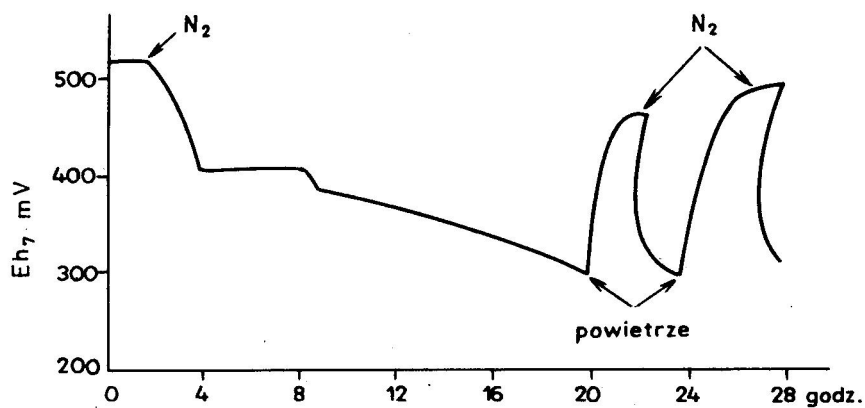
1 ● - Eh 2 ■ - pH

Рис.4

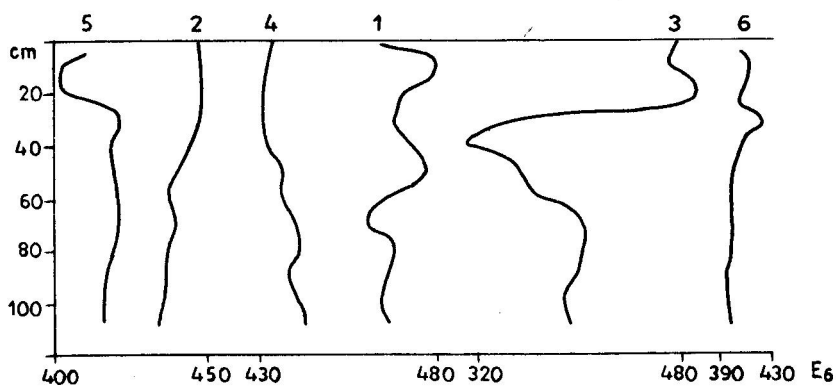




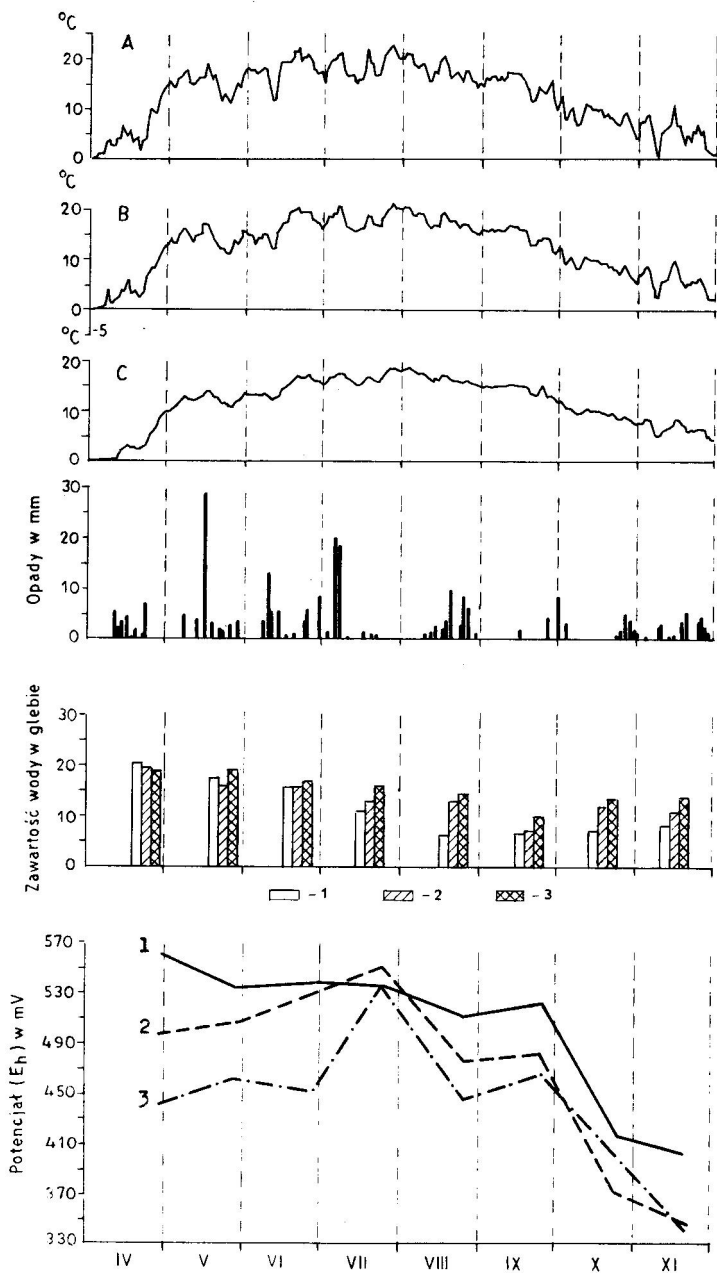
Ryc. 6



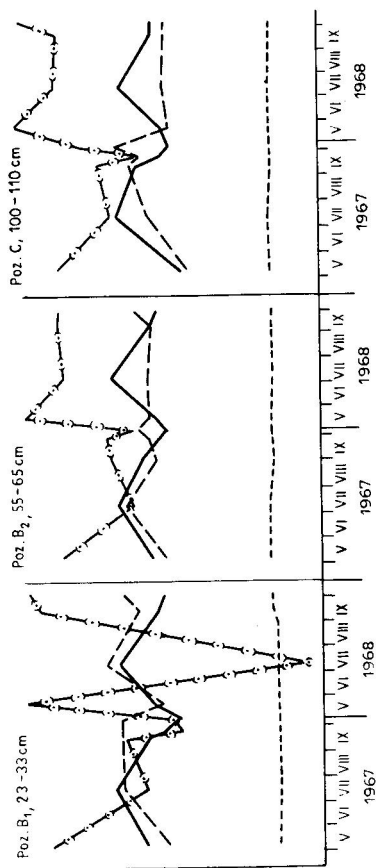
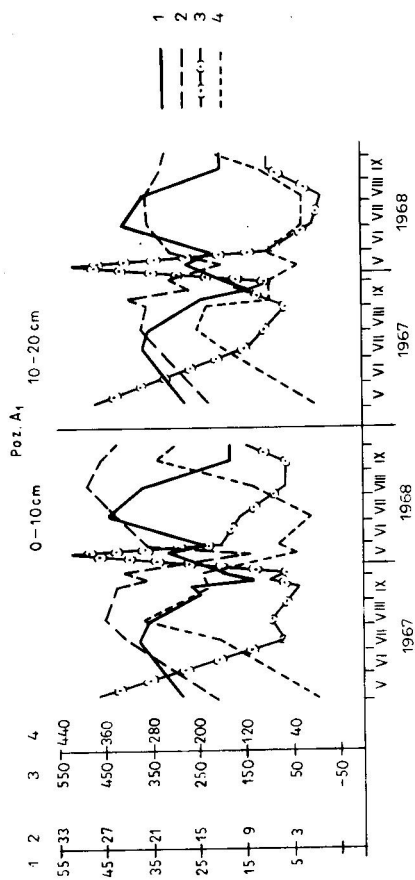
Ryc. 7



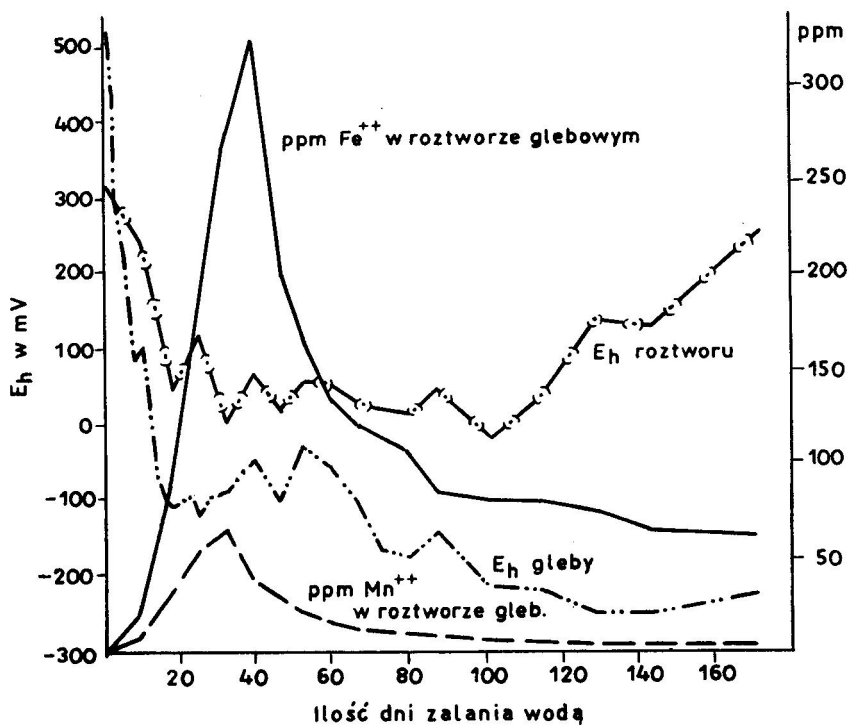
Ryc. 8



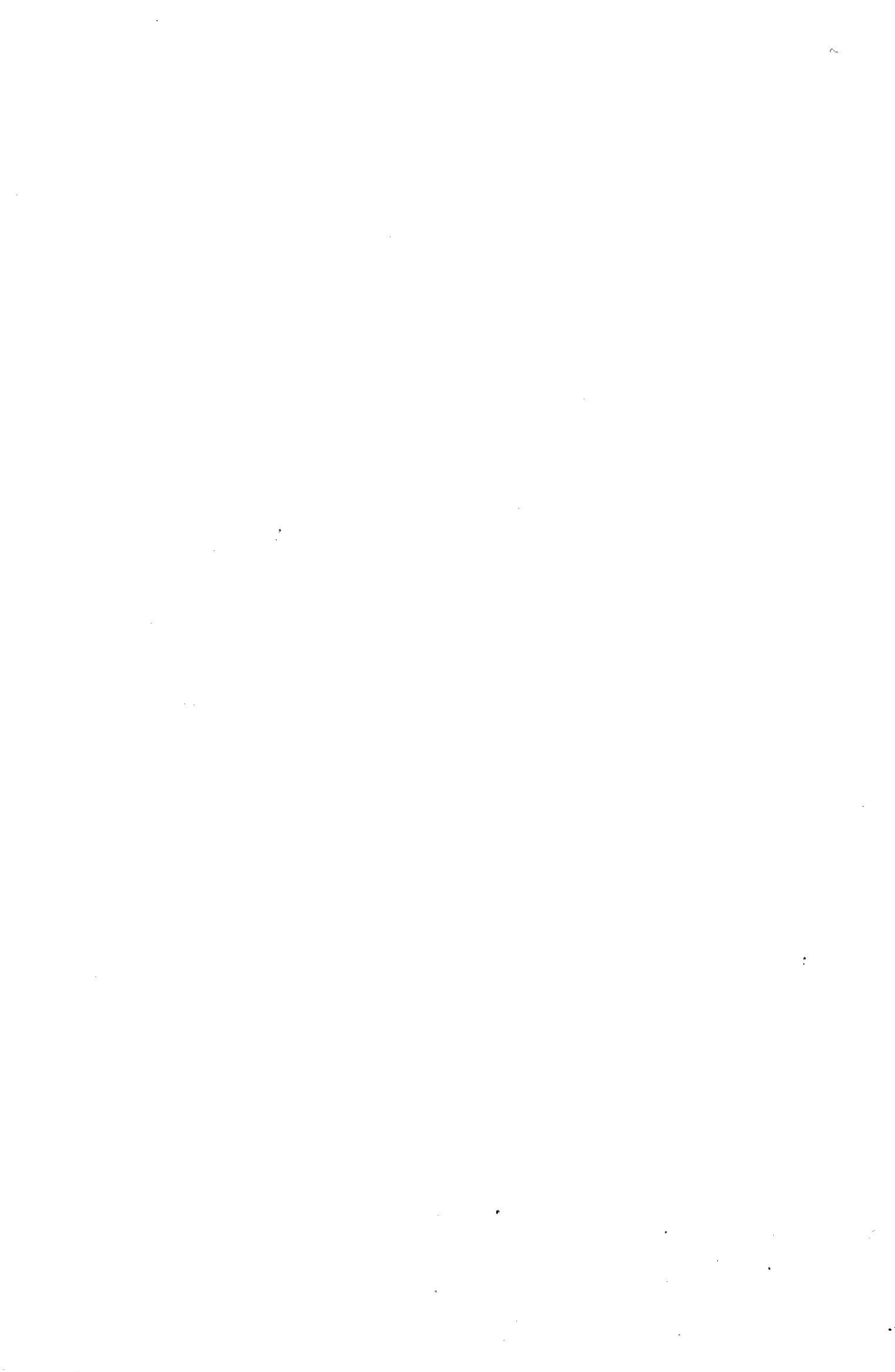
Ryc. 9



Ryc. 10



Ryc. 12



SPIS TREŚCI

	Str.
Wstęp	5
Ogólne wiadomości o potencjale redoks	5
Powstawanie potencjału redoks	5
Wykładnik Clarka rH i rO	11
Mieszanie różnych potencjałów redoks	14
Elektrody stosowane do pomiarów potencjału redoks	15
Elektroda wodorowa	15
Elektroda tlenowa	17
Elektroda porównawcza	17
Specyfika glebowych układów redoks	19
Pomiary potencjału redoks w glebach	21
Znaczenie pomiarów potencjału redoks w glebach	29
Podsumowanie	37
Piśmiennictwo	39
Opis rycin	44
Ryciny	47