

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 14

rok 1975

**ZASTOSOWANIE RADIOIZOTOPÓW DO BADAŃIA
FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEB**

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

PROBLEMY AGROFIZYKI

14

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

PROBLEMY AGROFIZYKI

14

JERZY SZCZYPA, ZOFIA SOKOŁOWSKA

ZASTOSOWANIE RADIOIZOTOPÓW DO BADANIA FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEB

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

1975

Komitet Redakcyjny

BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)

JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował ZYGMUNT ZIEMKA

Redaktor techniczny KAZIMIERZ ROSIAK

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1975.
Nakład: 430 egz. Objętość: ark. wyd. 2,30, ark. druk. 3,50.
Papier offset. kl. III, 70 g, 61 × 86. Oddano do wykonania 31. I. 1975.
Druk wykonano w lutym 1975. Wrocławska Drukarnia Naukowa.
Zam. 4056/75-A-3 Cena zł 20.

W S T Ę P

Coraz szersze zastosowanie metod izotopowych wynika niewątpliwie z faktu, że są to metody bardzo wygodne i w wielu przypadkach niezastąpione. Przewyższają one czasem metody klasyczne, bowiem kryją w sobie większe możliwości.

Zakres stosowania izotopów jako atomów znaczonych był do połowy lat trzydziestych bardzo ograniczony. Do badań chemicznych i biologicznych można było stosować tylko naturalne izotopy promieniotwórcze kilku ciężkich pierwiastków. Wraz z odkryciem ciężkiego wodoru zaczęła się szybko rozwijać technika rozdzielania trwałych izotopów. Wykonano wiele badań przy pomocy deuteru, a także przy pomocy ciężkich izotopów węgla, azotu i tlenu. Jeszcze większe znaczenie miało odkrycie w r. 1934 sztucznej promieniotwórczości, bowiem doprowadziło do opracowania metod otrzymywania izotopów promieniotwórczych wszystkich pierwiastków.

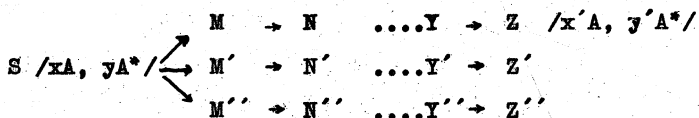
Havesy i Paneth pierwsi podjęli próbę wykorzystania identyczności zachowania się dwóch rodzajów substancji, ołowiu i radu D /ołów Pb-210/, do badania własności reakcji związków ołowiu. Metodę polegającą na "znaczeniu" nieaktywnego pierwiastka lub związku aktywnym izotopem i śledzeniu jego przemian w oparciu o odpowiednie pomiary zastosował Havesy do badania wymiany izotopowej oraz lokalizacji ołowiu w roślinach, zaś Paneth - do celów analitycznych i pomiarów powierzchni kryształów.

W opracowaniu omówiono zastosowania otwartych źródeł promieniewania do pomiarów fizykochemicznych właściwości gleb. Praca zawiera opis podstaw chemii wskaźników izotopowych, zja-

wiska wymiany izotopowej, reakcji wymiany jonowej oraz przegląd najważniejszych prac dotyczących sorpcji w glebie anionów i kationów na przykładzie jonu fosforanowego i jonu wapniowego. Dwa rozdziały poświęcono krótkiemu omówieniu zastosowań radiowęglu i problemowi badania mikroelementów w glebie. Zastosowanie do badań gleb izotopu C-14 i trytu H-3 potraktowano marginalnie, bowiem izotopy te nie odgrywają dużej roli w badaniach chemicznych właściwości gleb, a dziedziną ich głównego zastosowania jest mikrobiologia gleby. Pominięto również problem zastosowania izotopów stabilnych N-15, O-18 i H-2 do badania gleby, ponieważ tematycznie i metodologicznie wykracza to poza zakres niniejszej pracy.

PODSTAWY CHEMII WSKAŹNIKÓW IZOTOPOWYCH

Zasadę wskaźników promieniotwórczych można przedstawić za pomocą następującego schematu ogólnego:



Symbolem S /xA, yA*/ oznaczono układ chemiczny zawierający x atomów rodzaju A /jest to na ogół ilość makroskopowa/ oraz y izotopu radioaktywnego A*. Zakłada się że wszystkie spostrzeżenia dotyczące A* dotyczą również A. Jeśli na przykład odnajdziemy y' atomów A* w układzie Z, będącym jednym z produktów przemiany lub reakcji, to również znajduje się w nim równoważna ilość atomów A równa x' = xy'/y. Jeśli po czasie t wykrywa się ułamek x'/x atomów A w przejściowej postaci N, to po tym samym czasie postać ta zawiera x'/x = y''/y atomów A, itd. Założenie to po- ciąga za sobą tezę identyczności fizykochemicznej izotopów tego samego pierwiastka, to znaczy nieuwzględniania efektów izotopowych. Zmusza to ponadto do przyjęcia, że promieniowanie nie wy- wiera uchwytne go wpływu na znaczony wskaźnikiem układ, badaną właściwość lub zjawisko.

Tezę o nieuwzględnianiu efektów izotopowych można przyjąć bez zastrzeżeń w przypadku badań wykonywanych z pierwiastkami o dużym lub średnim ciężarze atomowym, ale jest ona niesłuszna w przypadku ilościowych badań dotyczących wskaźników lekkich

pierwiastków o liczbach atomowych poniżej 20. Pomijając jednak H-3 /tryt/, praktycznie nie ma radioaktywnych atomów lżejszych od Be-7, który różni się masą od trwałego izotopu Be-9 już tylko o około 25%, zaś następnym najbliższym atomem jest węgiel, w którym właściwy efekt izotopowy można pominąć. Efekty promieniowania można również pominąć, jeśli jego natężenie lub aktywność właściwa produktu są bardzo małe.

Metoda wskaźników promieniotwórczych ma dwie cechy charakterystyczne, które czynią ją wyjątkowo przydatną i dzięki którym można przy jej pomocy rozwiązywać zagadnienia właściwie niedostępne przy użyciu innych metod. Są to: specyficzność i czułość.

Specyficzność spowodowana jest charakterystycznymi właściwościami każdego nuklidu, a mianowicie okresem i rodzajem promieniowania. Umożliwia to nieomylnie śledzenie w czasie i przestrzeni przemian substancji znaczonej w układzie.

W zwykłych badaniach chemicznych zakres stosowanych stężeń jest ograniczony czułością dostępnych metod analitycznych. Przy pomocy metod analitycznych opartych na badaniach radioaktywności można oznaczyć stężenia rzędu kilku tysięcy cząstek promieniotwórczych w preparatach dużych rozmiarów. W odpowiednich warunkach możliwe jest wykrycie i oznaczenie tak małych ilości materii, jak 10^{-19} g, a nawet kilkudziesięciu tysięcy atomów. Mimo tych niewątpliwych zalet dokładność metody nie jest zbyt duża. Przyczyną tego jest statystyczny charakter rozpadu promieniotwórczego. Praktycznie granice oznaczeń uwarunkowane są okresem półrozpadu oraz charakterem promieniowania. Opierając się na prawie rozpadu promieniotwórczego:

$$\frac{dN}{dt} = -N\lambda,$$

gdzie : N - liczba atomów substancji promieniotwórczej istniejąca w czasie t , $\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}}$ - stała rozpadu promieniotwórczego, $T_{1/2}$ - okres półrozpadu lub okres połowicznego zaniku, można wyliczyć liczbę atomów potrzebną do otrzymania danej szybkości rozpadu promieniotwórczego. Przykładowo rozpatrzmy izotop C-14, mający okres połowicznego zaniku $T_{1/2} = 5760$ lat. Do uzyskania 1000 rozpadów w ciągu 1 sek. /co jest bardzo łatwe do wykrycia/, konieczna jest liczba atomów zawartych w $5,7 \cdot 10^{-9}$ g. Taka masa węgla jest niewykrywalna za pomocą zwykłych metod chemicznych. Nawet jeśli okres połowicznego zaniku byłby rzędu 10^9 lat, jak np. U-238 o $T_{1/2} = 4,4 \cdot 10^9$ lat, do uzyskania tej samej szybkości rozpadu potrzeba tylko około 10^{-4} g aktywnego materiału. Ponieważ większość praktycznie stosowanych radionuklidów ma okres półrozpadu od 30 minut do 10 lat, można wnioskować, że z chemicznego punktu widzenia w badaniach wskaźnikowych wchodzi w grę nie mające znaczenia ilości materii promieniotwórczej.

Zastosowanie wskaźników w analizie chemicznej staje się coraz powszechniejsze, i to nie tylko na skutek wymienionych zalet, ale również dlatego, że w odpowiednich warunkach umożliwiają one wykonanie analizy, która nie pociąga za sobą naruszenia i przemiany badanego produktu lub zmiany struktury badanego układu.

Dośór wskaźników

Zastosowanie metody wskaźników wymaga spełnienia trzech podstawowych warunków:

1. Izotop powinien mieć dostatecznie długi okres połowicznego zaniku, zbliżony do czasu trwania operacji i pomiarów.
2. Natężenie promieniowania po wprowadzeniu wskaźnika do układu powinno być dostatecznie duże, aby można je było zmierzyć

i określić jego zmiany spowodowane podziałem aktywności pomiędzy różne fazy lub różne związki.

3. Należy uwzględnić charakter promieniowania.

Promieniowanie silnie absorbowane z trudnością daje się mierzyć za pomocą zwykłych liczników i wymaga stosowania liczników scyntylacyjnych. Natomiast przenikliwe promieniowanie γ zakłóca pomiary mające na celu ustalenie położenia atomów w przestrzeni. Promieniowanie β jest najdogodniejsze dla detekcji licznikowej, podczas gdy promieniowanie α - dla autoradiografii.

Natężenie promieniowania wskaźnika nie powinno przekraczać pewnych granic, aby z jednej strony nie powodować błędów przy zliczaniu, a z drugiej - unikać radiacyjnego oddziaływania promieniowania oraz skażenia aparatów i wykonawców. Dlatego też stosowanie krótkożyłowych wskaźników jest korzystniejsze.

Aby pomiary były pewne, wskaźnik powinien odznaczać się czystością promieniotwórczą, to znaczy nie powinien zawierać radioaktywnych atomów innych pierwiastków.

Przy znakowaniu badanych układów można posługiwać się zarówno izotopami trwałymi, jak i promieniotwórczymi, dobierając je odpowiednio, w zależności od przedmiotu badań i warunków doświadczenia. Wybór taki nie zawsze jest jednak możliwy. Pewne pierwiastki posiadają tylko po jednym izotopie trwałym. Należą do nich między innymi: Na, Al, P, Mn, Co, J, Cs, Au. Natomiast u takich pierwiastków jak: Li, N, O, B, brak jest radioizotopów o dogodnych okresach półrozpadu i do znaczenia ich musi się stosować izotopy trwałe. Stosowanie trwałych wskaźników izotopowych ma, rzecz jasna, swe zalety i wady.

Praca z nimi nie jest ograniczona czasem. Nie wysyłają one promieniowania mogącego oddziaływać z badanym układem. Wadą

jednak tych stabilnych izotopów jest trudne otrzymywanie i skomplikowanie metody ich analizy /spektrometr masowy/. Największe znaczenie mają izotopy służące do znakowania C, H, N, O, P, S, Na, K, Ca. W tabeli 1 zestawiono izotopy najczęściej używane w badaniach rolniczych oraz charakter ich promieniowania wraz z podaniem jego energii, a także okresu połowicznego zaniku danego izotopu.

Tabela 1. Izotopy używane najczęściej w badaniach rolniczych /według Macholda i Massalskiej/

Pierwias- tek	$T_{1/2}$	Rodzaj promie- nio- wania	Energia promienio- wania β /MeV/	Energia promienio- wania γ /MeV/
P-32	14,3 d	β^-	1,7	-
S-35	37,1 d	β^-	0,167	-
Ca-45	165 d	β^-	0,254	-
Na-24	14,9 h	β^- , γ	1,39	2,75; 1,37
Na-22	3,6 l	β^+ , γ	0,542	1,28
K-42	12,4 h	β^- , γ	3,52	1,52
K-40	$1,3 \cdot 10^9$ l	β^- , γ	1,32	1,46
C-14	5760 l	β^-	0,156	-
Mn-54	314 d	γ	-	0,84
Fe-59	45 d	β^- , γ	0,46; 0,27; 1,59	1,1; 1,29; 0,19
Co-60	5,26 l	β^- , γ	0,31	1,33
Zn-65	245 d	β^+ , γ	0,33	1,11
Sr-89	50,4 d	β^-	1,46	-
Sr-90	28 l	β^-	0,54	-
Ba-133	39 h	γ	-	0,012

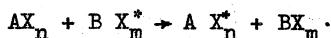
Oznaczenia: h - godziny, d - dni, l - lata.

Najczęściej stosowane izotopy trwałe to: N-15, O-18, H-2.

Procesy wymiany izotopowej

W badaniach z zastosowaniem izotopów promieniotwórczych trzeba zwrócić uwagę na procesy prowadzące do zmiany rozdziału izotopów, to znaczy na procesy wymiany izotopowej. Wymiana izotopowa obejmuje zjawiska prowadzące do zmiany rozdziału izotopów w wyniku zachodzących procesów, których mechanizmy bywają różne. Różnorodność przyczyn i złożoność procesu wymiany izotopowej utrudnia zdefiniowanie tego zjawiska. Według Rogińskiego /104/, wymianą izotopową nazywa się dowolny proces, który nie prowadzi do zwykłych chemicznych lub fizykochemicznych zmian układu, lecz w wyniku którego ulega zmianie rozdział izotopów pomiędzy różne postacie chemiczne, różne fazy lub też rozdział w obrębie cząstek. Wyróżniamy dwa rodzaje wymiany izotopowej: procesy proste i procesy złożone.

W prostych procesach wymiany izotopowej uczestniczą tylko dwie substancje, zawierające w cząsteczce kilka równocennych atomów pierwiastka ulegającego wymianie izotopowej. W ogólnym przypadku tego rodzaju proces można przedstawić następującym równaniem:



Procesy złożone natomiast to reakcje wymiany izotopowej, w których uczestniczą cząstki zawierające kilka nierównocennych atomów, znajdujących się w różnych położeniach lub mających różną wartościowość.

Procesy wymiany izotopowej odgrywają ważną rolę pomocniczą w wielu badaniach chemicznych, ponieważ:

- 1/ można je stosować jako wygodny sposób otrzymywania znaczonych substancji potrzebnych do innych celów;

2/ dopóki nie rozważy się wszystkich możliwych procesów wymiany, nie można mieć pewności, że wnioski wyciągnięte z prac izotopowych są słuszne; mogą one być wypaczone procesami wymiany.

Szersze i bardziej dokładne wiadomości o metodzie atomów znaczących oraz różnych rodzajach metod radioanalitycznych /takich jak metoda rozcieńczania izotopowego, wymiana izotopowa, radioizotopowy pomiar rozkładu stężeń, wprowadzanie izotopu, przemieszczanie izotopowe, wymywanie radiochemiczne, miareczkowanie radiometryczne/ można znaleźć w monografiach i publikacjach z tej dziedziny /15,21,38,44,53,80,124/.

ZASTOSOWANIE RADIOIZOTOPÓW DO BADANIA FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEB

Rolnictwo jest rozległą dziedziną zastosowań izotopów promieniotwórczych. W badaniach rolniczych używano dawniej głównie radioaktywnego fosforu i węgla. Dane statystyczne /69/ wskazują że w 30% stosowano P-32, a w 5% C-14. Badania prowadzono w następujących kierunkach /123/:

1. Badanie gleb, nawozów i mineralnego odżywiania się roślin:
 - a/ stan i przyswajalność dostępnych roślinie składników mineralnych gleby;
 - b/ pobieranie składników mineralnych i fizjologia korzenia;
 - c/ przemieszczanie i odkładanie się różnych składników w roślinach.
2. Prowadzono też prace metodyczne, szukając odpowiednich metod izotopowych do badania gleb i roślin, do otrzymania i stosowania nawozów znakowanych oraz ustalenia ich dawek toksycznych dla roślin.

W badaniach rolniczych z zastosowaniem izotopów promieniotwórczych główny nacisk jest położony na badanie procesu sorpcji w glebach.

Badanie sorpcyjnych właściwości gleb można prowadzić metodą statyczną lub dynamiczną. W większości metod statycznych miesza się glebę z roztworem substancji badanej, zawierającym wskaźnik promieniotwórczy. Gleba jest kontaktowana z roztworem przez pewien okres, potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej, a następnie prowadzimy analizę składu roztworu na zawartość sorbującego się jonu. Zarówno krzywe kinetyki sorpcji, jak i izotermy sorpcji stanowią najważniejszą charakterystykę właściwości sorpcyjnych gleby w odniesieniu do badanej substancji w danych warunkach.

Główne typy sorpcji substancji w glebach to powszechnie znane typy sorpcji związane z występowaniem molekularnych, jonowych i kowalentnych sił wzajemnego oddziaływania sorbat - sorbent. Zgodnie z tym w glebach przebiegają procesy sorpcji molekularnej i różne odmiany chemisorpcji.

Istota dynamicznych metod badania gleb polega na filtracji roztworu sorbującego się związku poprzez kolumnę gleby. Otrzymane w ten sposób krzywe rozdziału substancji charakteryzują sorpcyjne właściwości gleb. Do teoretycznego opisu dynamiki przenoszenia substancji w glebie można stosować ogólną teorię dynamiki sorpcji i chromatografii /94, 95/. Stosując metodę wskaźników stwierdzono, że dynamika sorpcji fosforanów w kolumnach glebowych podlega równaniu stacjonarnego czoła dynamiki sorpcji dla przypadku izotermy typu Langmuira /99/.

Z dynamicznych krzywych rozdziału można wyliczyć statyczne i kinetyczne stałe sorpcji. Sorpcyjne właściwości gleb charak-

teryzują się dużą ilością jednocześnie zachodzących fizycznych i chemicznych procesów. Dlatego też matematyczne równania opisujące otrzymane krzywe kinetyki i dynamiki sorpcji mają zwykle charakter empiryczny. Teoretyczne znaczenie można im nadać wówczas, gdy istnieje wyraźna przewaga jakiegokolwiek jednego typu sorpcji. Przebieg procesu sorpcji w czasie zachodzi poprzez kolejne stadia /96/:

- 1/ dyfuzja sorbatu /atomów, molekuł, jonów/ do powierzchni fazy stałej glebowych cząstek, tak zwana dyfuzja zewnętrzna;
- 2/ dyfuzja sorbatu w głąb cząstek glebowych, tak zwana dyfuzja wewnętrzna;
- 3/ sam akt sorpcji - utworzenie sorpcyjnego /molekularnego lub chemicznego/ połączenia.

Stadium najpowszechniejsze określa szybkość ogólnego procesu sorpcji. W zależności od stadium mamy dwa typy kinetyki sorpcji - sorpcję dyfuzyjną i chemiczną. Dyfuzja zewnętrzna przebiega szybko, natomiast dyfuzja wewnętrzna - wolno. Dlatego też, aby wykazać istnienie równowagi sorpcyjnej, należy brać pod uwagę znaczne przedziały czasu kontaktu gleby z roztworem. Z praktycznego punktu widzenia krzywe kinetyki sorpcji są konieczne do określenia czasu ustalania się równowagi sorpcyjnej. Bez prawidłowego określenia tego czasu nie można przystąpić do zdejmowania izoterm sorpcji metodą statyczną.

Dynamiczne metody badania sorpcyjnych własności gleb mają wielkie znaczenie, ponieważ odtwarzają dynamiczny proces rozdzielania substancji w glebie, zachodzący w warunkach naturalnych. Metodykę pracy przy badaniu sorpcyjnych własności gleb, zarówno metodą statyczną, jak i dynamiczną, opisuje Raczyński /96/.

Sorpcja anionów

Ważnym zagadnieniem dla rolnictwa i agrochemii jest problem odżywiania się roślin, który związany jest z zawartością w glebie dostępnych roślinie pierwiastków. Jednym z najważniejszych pierwiastków jest fosfor.

Istnieje wiele empirycznych metod oznaczenia dostępnych roślinie fosforanów w glebie. Zastosowanie metod izotopowych daje możliwość określenia nie tylko ilości dostępnych fosforanów przechodzących do roztworu, ale również dostępnych fosforanów występujących w fazie stałej, a w szczególności - całkowitej ilości dostępnych fosforanów w glebie /12,13,24,68,71,84,116,117,126,135/. Stwierdzono dużą korelację pomiędzy ilością ogólnego zapasu przyswajalnych fosforanów, określonych metodą Sokołowa z P-32, i ilością ruchliwych fosforanów, określonych metodą jonowymienną i innymi /39/. Dobrze znanymi metodami określania zawartości dostępnych fosforanów w glebach są metody Frieda i Deana /37/ oraz Larsena /65/. Równanie Frieda i Deana jest następujące:

$$A = \frac{B/1-y}{y},$$

gdzie: y - fosfor pobrany przez roślinę z fosforu wprowadzonego do gleby, A - ogólna zawartość fosforu w glebie, B - ilość fosforu wprowadzona do gleby.

Zależność zaproponowana przez Larsena jest następująca:

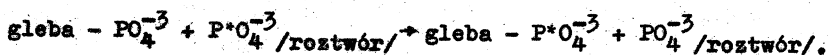
$$Y = \frac{c_0 - c/x}{c},$$

gdzie: Y - ilość dostępnego fosforu w glebie, x - ilość fosforu wprowadzona do gleby, $c_0 = k$ razy całkowita zawartość fosforu w roślinie, $c = k$ razy ilość fosforu pobranego przez roślinę z x , k - stała proporcjonalności.

Dla celów praktycznych oba równania są identyczne, bowiem przy założeniu $B = x$ oraz $(1 - y) / y = (c_0 - c) / c$, otrzymujemy, że $A = Y$.

Reakcja radioizotopowej wymiany fosforanów może być wykorzystana do badania więzi pomiędzy fosforanami a glebą, w szczególności - do określenia ilości wymiennie związanych fosforanów /25,58,135/. W celu uzasadnienia radiochemicznej metody określania ruchliwego fosforu w glebach, zbadano procesy wymiany izotopowej w zależności od czasu wzajemnego oddziaływania fosforanu z glebą i pH roztworu /36/.

Podczas traktowania gleby łatwo rozpuszczalnymi fosforanami, znaczoneymi P-32, następuje wymiana pomiędzy fosforem zasorbowanym przez glebę a fosforem z roztworu według schematu:

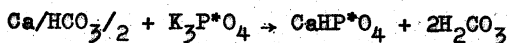


W wyniku wymiany izotopowej ilość radioaktywnego fosforu zasorbowanego przez glebę jest znaczna i dochodzi czasem do 80%. W celu określenia poziomu fosforowego gleby należy określić bezwzględną wartość aktywności jonów PO_4^{-3} oraz metodą rozcieńczania izotopowego - zmienność tej aktywności /9/.

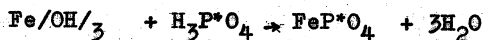
Interesujący jest problem międzyfazowego rozdzielania fosforanów w glebie. W wyniku pobierania przez rośliny dostępnego fosforanu z roztworu glebowego ilość fosforu w glebie ulega zmianie. W związku z tym powinien również zmieniać się charakter rozdziału fosforu między różne fazy gleby. Rośliny pobierając fosfor z roztworu glebowego zmniejszają jego stężenie w tym roztworze. Dlatego równowaga fosforanowa w układzie gleba-roztwór zmienia się w kierunku nieprzechodzenia dostępnych fosfo-

ranów z fazy stałej do roztworu. Krzywa wyrażająca zależność równowagowego stężenia dostępnego fosforanu w fazie stałej gleby od zmieniającego się równowagowego stężenia fosforanu w roztworze przy stałej temperaturze, w przypadku gdy źródłem fosforanu w układzie są ruchliwe fosforany gleby, jest izotermą równowagi ruchliwych fosforanów w glebie. Fokin /26/ otrzymał izotermę równowagi ruchliwych fosforanów dla różnych gleb, stosując metodę z zastosowaniem fosforanów znaczonych P-32, opisaną przez Borisową, Mazela i Raczyńskiego /13/. Przy pomocy P-32 zbadano ruch jonów fosforowanych w różnych glebach /23,67,102/.

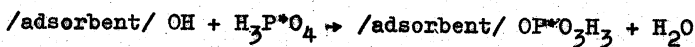
Stosując reakcję wymiany izotopowej zbadano mechanizm sorpcji jonów PO_4^{-3} w glebie i mechanizm reakcji wymiany anionowej /46, 114/. W celu wyjaśnienia natury procesu pochłaniania jonów PO_4^{-3} konieczne jest odgraniczenie dwóch typów sorpcji: wymiennej i chemicznej, w warunkach kiedy zachodzą one jednocześnie w tym samym układzie, przy wzajemnym oddziaływaniu gleby i roztworu zawierającego jony PO_4^{-3} znaczone P-32. Te ostatnie ulegają pochłanianiu niezależnie od tego, czy jest ono wynikiem wytrącania chemicznego, czy pochłaniania jonowymiennego. Jeśli w układzie sorbent-roztwór będzie zachodzić jednocześnie chemiczne i adsorpcyjne pochłanianie, to izotop-wskaźnik będzie wstępował w obydwa procesy, na przykład:



lub:



pochłanianie chemiczne



pochłanianie jonowymienne.

Zbadanie mechanizmu i kinetyki reakcji wymiany izotopowej jonów PO_4^{-3} w układzie heterogenicznym wykazało nierównomierność energii związania jonów rozłożonych w różnych miejscach fazy stałej. Pozwoliło to na wyróżnienie czysto chemicznej natury pochłaniania jonów PO_4^{-3} od koleoidalno-chemicznej lub powierzchniowo-chemicznej /46/. Zbadanie reakcji anionowej wymiany na czystych preparatach fosforu /apatycie, FePO_4 , AlPO_4 , $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$ / pozwoliło na ustalenie mechanizmu reakcji anionowej wymiany /114/.

Spornym zagadnieniem było pojęcie rozcieńczania izotopowego czy równowaga P-32 do P-31 zachodzi wewnątrz komórek korzenia rośliny, czy też na zewnątrz rośliny. Doświadczenia mające na celu oszacowanie tej równowagi zostały wykonane przez Scheffera i Ulricha /112/. Yuan /132/ badał zmiany stężenia P-32 i stosunku P-32 do P-31 w roztworze.

Z teorii wymiany izotopowej fosforu wynika konieczność spełnienia następujących warunków:

1. Wymiana izotopowa musi zachodzić poprzez zmieszanie znaczących nawozów z całkowitą ilością gleby lub jej znaczną częścią.
2. Nawóz lub sól fosforu, użyta w doświadczeniu, musi być rozpuszczalna w wodzie, tak aby wszystkie znaczone jony mogły brać udział w procesie wymiany izotopowej.
3. Adsorpcja lub precypitacja dodanego, rozpuszczalnego w wodzie nawozu poprzez cząstki gleby nie może zmieniać jonów PO_4^{-3} w mniej reaktywne formy. W tym przypadku ułamek reakcji wymiany izotopowej służy jako pomiar reaktywności jonów fosforanowych.
4. Stosunek pomiędzy nawozem dodanym do gleby i zdolnym do wymiany izotopowej fosforem glebowym musi być możliwie niewielki.

Scheffer i Ulrich /112/ stwierdzili, że określenie zdolności wymiany fosforu glebowego metodą wymiany izotopowej, zarówno w doświadczeniach wazonowych, jak też laboratoryjnych pozostaje w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu innych metod fizykochemicznych, określających dostępny dla roślin fosfor przy uwzględnianiu powyższych warunków. Badania Rhoadesa /103/ i innych autorów /106/, dotyczące sumarycznej wymiany izotopowej fosforu glebowego, wykazały, że wymiana izotopowa nie jest homogeniczna.

Przy pomocy P-32 można określić, jakie związki fosforu tworzą się w glebie. Askinazi i inni /2,40,81/ opisują mineralne formy fosforu w glebach i metody ich oznaczania. Yuan i współpracownicy /133/ ekstrahowali trzy kwaśne gleby, stosując metodę Jacksona /48/ w celu wyznaczenia rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów glinu, żelaza i wapnia. Ponad 80% dodanego fosforu zostało zatrzymane jako fosforany glinu i żelaza, mniej niż 10% było rozpuszczalnych w wodzie form fosforanu wapnia. Drugie pomiary przeprowadzono po dodaniu P-32 do P-31 i porównano obie metody. W ogólności obie metody dały podobne wyniki.

Rolą tlenków żelaza i glinu w pochłanianiu fosforu w glebach zajmowano się szeroko. W pracy Raczyńskiego i Borsy /97/ wykazano, że w wyniku chemicznego oddziaływania pomiędzy fosforanami a glinem i żelazem oraz wapniem, zawartymi w glebie, zachodzi powolna reakcja chemiczna i że całkowita pojemność pochłaniania fosforanów w glebie zależy od zawartości wyżej wymienionych pierwiastków. Wyniku tej reakcji powstają trudno rozpuszczalne fosforany, z których fosforan żelaza jest najmniej dostępny dla roślin.

Obecnie najbardziej popularną i szeroko stosowaną metodą okre-

ślania ilości i rodzaju fosforanów w glebie jest metoda Jacksona /48/. Jednym z rozpuszczalników jest NH_4F , pozwalający na rozdzielenie fosforanów glinu i żelaza. NH_4F tworzy bowiem z jonami Al^{+3} bardziej trwałe kompleksy $[\text{AlF}_6]^{-3}$ niż z jonami Fe^{+3} . Kauriczew /55/ badał kwaśne gleby darniowo-bielicowe, stosując znany roztwór KH_2PO_4 , przy użyciu 10% $\text{K}_4/\text{Fe}(\text{CN})_6/$. $3\text{H}_2\text{O}$ i 0,1n NH_4F jako roztworów ekstrakcyjnych. Stwierdził on, że roztwór $\text{K}_4/\text{Fe}(\text{CN})_6/$ wypiera tak małe ilości zasorbowanego fosforu że nie można wyciągnąć żadnych wniosków odnośnie roli tlenków żelaza i glinu w sorpcji jonów fosforanowych. Ekstrakcja 0,1n NH_4F wskazuje, że około 20-70% wszystkich zasorbowanych jonów PO_4^{-3} jest wypieranych. Stwierdzono również korelację pomiędzy ilością wyekstrahowanych jonów fosforanowych, a zawartością w glebie tlenków glinu i żelaza. W wierzchnich warstwach gleby, w miarę zmniejszania się ilości ruchliwego tlenku żelaza i wzrostu ilości ruchliwego tlenku glinu, stopniowo wzrasta udział tlenku glinu w wiązaniu fosforu. W głębszych warstwach rola Al_2O_3 w wiązaniu fosforu gwałtownie maleje co świadczy o wzroście w tej warstwie gleby stosunku $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Oddziaływanie pomiędzy fosforanami i wodorotlenkami metali oraz glinianami badał Blanchet /10/.

Wykazano również wpływ substancji humusowych na sorpcję fosforu /31,34,134/ i rozcieńczanie izotopowe fosforu w glebach tropikalnych /7/. W badaniach uwzględniono trzy gleby: glebę żelazistą, ubogą w substancję organiczną, o słabej zdolności wiązania fosforu, glebę hydromorficzną aluwialną, również ubogą w te składniki, lecz o wyższej zdolności wiązania, oraz glebę żelazistą, bogatą w oba składniki o wysokiej zdolności wiązania. Próbkę glebową zawierały wzrastające ilości fosforu w formie KH_2PO_4 oraz wzrastające ilości zhumifikowanej substancji orga-

nicznej. Do badania rozcieńczenia izotopowego zastosowano P-32. W glebie żelazistej, o niskiej sile wiązania, wzbogacenie w substancję organiczną powodowało zwiększenie przechodzenia fosforu z fazy stałej do roztworu. Wzrastała również ilość fosforu rozcieńczonego izotopowo. Dodatek fosforu w obecności substancji organicznej nie wywierał istotnego wpływu na ilość związanego fosforu. Przy zawartości fosforu odpowiadającej maksymalnej zdolności wiązania cały fosfor wprowadzony do roztworu uległ rozcieńczeniu izotopowemu. W glebie hydromorficznej, ubogiej w obydwa składniki, lecz o większej sile wiązania, dodatek substancji organicznej obniżał wiązanie fosforu, a podwyższał zawartość fosforu rozcieńczonego izotopowo. W glebie żelazistej, o bardzo dużej sile wiązania i wysokiej zawartości substancji organicznej, dalszy jej wzrost nie wywierał skutecznego wpływu na wiązanie fosforu.

Stwierdzono również wpływ nadmiernej wilgotności i zawartości ilu na zachowanie się fosforu w glebie. Nadmierna wilgotność powoduje uwstecznianie się fosforanów /56,70/.

Techniki przy badaniu opisanych wyżej równowag w układzie gleba-roztwór glebowy są podobne do stosowanych przy równowagach kationowych. McAuliff /76/ i inni /103,106/ zauważyli, że równowaga pomiędzy fosforem glebowym a dodanym izotopem ustala się szybko i stopień przereagowania jest bardzo duży. Ilość fosforu wymienionego w pierwszych minutach /ok. 30 min./ może być uważana za fosfor dostępny roślinom. Olsen /85/ definiuje powierzchnię fosforanu jako ilość PO_4^{3-} związanego z fazą stałą, która łatwo ustala równowagę z P-32, będącym w tej samej formie jonowej. McAuliff /76/ uzyskał dużą jednolitość wyników w szerokim zakresie stosunku gleba- H_2O i stężenia P-32 w końcowych

roztworach. Inne przedsięwzięcia z zastosowaniem prostych technik badania równowag z P-32 dały szeroki przegląd właściwości stałej fazy glebowej i fosforu w glebach węglanowych /66/. Rhoades /103/ wykazał, że ilość glebowego fosforu, będąca w równowadze z P-32 w danym czasie zależna była od stężenia i rozdzaju związków w roztworze zewnętrznym.

Fokin i inni /26-29, 31, 32, 36, 78, 79, 82, 91, 99/ badali sorpcję znaczonego fosforanu w glebach. Ilość zaadsorbowanego fosforu obliczano z równania /27/:

$$S = \frac{v c_0}{g} \left(1 - \frac{A}{A_0} \right),$$

gdzie: v - objętość roztworu, g - naważka gleby, c_0 - stężenie roztworu wyjściowego, A_0 - aktywność właściwa roztworu wyjściowego, A - aktywność właściwa roztworu nad glebą po ustaleniu się równowagi sorpcyjnej.

Stwierdzono, że równowaga ustala się tym wolniej, im większe jest stężenie roztworu wyjściowego /roztwór o stężeniu 0,001 m/l ustalał równowagę w ciągu godziny, o stężeniu 0,5 m/l - 48 godzin/, a także, że kinetyka sorpcji fosforanów w glebie podlega wykładniczemu prawu i można ją opisać równaniem:

$$S_t = S_\infty (1 - e^{-\beta t}),$$

gdzie: S_t - wielkość sorpcji w mg P_2O_5 na 1 g gleby po czasie t , S_∞ - wielkość sorpcji w tych samych jednostkach po ustaleniu się równowagi, β - stała charakteryzująca szybkość procesu sorpcji w danej glebie.

Analiza krzywych kinetyki wskazuje, że w przedziale czasu od 0 do 2 godzin, szybkość sorbowania się fosforanów może być opisana równaniem kinetycznym /77/:

$$I_t = a_0 (a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t}),$$

gdzie: X_t - ilość P-32 zasorbowanego przez glebę po czasie t ;
 k_1, k_2, k_3 - stałe szybkości poszczególnych procesów cząstkowych,
 a_0, a_1, a_2, a_3 - stałe. Proces charakteryzujący się stałą szybkości
 k_2 jest procesem identycznym z wymianą izotopową pomiędzy cieczą
i fazą stałą, zaś proces charakteryzujący się stałą k_1 jest iden-
tyczny z procesem wymiany pomiędzy jonami PO_4^{-3} z roztworu i jo-
nami /w pierwszej kolejności OH^- / na powierzchni fazy stałej.
O procesie charakteryzującym się stałą szybkości k_3 cytowany au-
tor nie wyciągnął jednoznacznych wniosków. Być może że najwięk-
sze znaczenie izotopowych doświadczeń z fosforem polega na wy-
jaśnieniu natury fosforowego odżywiania się roślin.

Adsorpcja kationów

Radioizotopy mogą być praktycznie stosowane do badania wszyst-
kich reakcji wymiany jonowej polegających na oddziaływaniu pros-
tej jonowymiennej substancji i elektrolitu. Przyswajalność przez
rośliny 1- i 2-wartościowych kationów w glebie związana jest
z reakcjami wymiany jonowej. Zdolność, z jaką kationy te są sor-
bowane przez roślinę, jest zdeterminowana dwoma czynnikami. Jed-
nym z nich jest potencjał jonu lub poziom energetyczny, który
może być określony w zależności od średniej swobodnej energii
wiązania /Marshall i współpracownicy/ /73/ i energii wymiany,
jak to przedstawił Woodruff /131/. Drugim czynnikiem, jaki trzeba
uwzględnić, jest ilość jonów w obszarze, w którym zachodzi wymia-
na. Przeprowadzono badania dla określenia ilości zdolnych do wy-
miany jonów przy pomocy radioizotopów. Większość informacji moż-
na otrzymać przez badanie cząstkowej wymiany, to jest takiej,
jaka zachodzi przy wytrząsaniu gleby z rozcieńczonym roztworem
solii. Analiza warunków energetycznych lub potencjałów jonowych

i wielkości wymiany izotopowej może być wykonana w przypadku zarówno dużej ilości pewnych składników, jak i w przypadku śladowych ilości. W prostym układzie koloidalnym analizę przeprowadza się metodą ustalania równowag radioizotopów. Mieszanina jonów i proste jony mogą być analizowane przy pomocy emisji γ , a także spektroskopii γ , ponieważ analizy te dają ilościowe oznaczenia. Jeśli tylko emiter γ i emiter β są dostępne, możliwe jest wykonanie podwójnego zliczania: na początku zliczamy na licznikach emiter γ , a emiter β na licznikach β , uwzględniając przy tym współczynniki korelacji dla emiterów γ , ponieważ zliczane są częściowo i emiter β . Końcowe obliczenia zależą od liczby selektywności wskaźników.

Różnice w równowagach wymiany mogą być wyrażone w zależności od selektywności jonowej, która może być obliczona z następującego równania:

$$ISN = \frac{A/B}{\text{zew.}} \cdot \frac{B/A}{\text{wew.}},$$

gdzie: ISN - liczba selektywności jonowej /ion selectivity number/, A/B zew. - stosunek aktywności jonów A i B w fazie roztworu/, B/A wew. - stosunek aktywności jonów A i B na wyminiaczu jonowym.

Selektywność jonowa jest w pewnym przybliżeniu stosunkiem jonów w roztworze i na wyminiaczu jonowym. Stosunek ten może być wyprowadzony z równania Donnana. Selektywności jonowe mają następujące znaczenie:

- gdy $ISN = 1$, oznacza to, że dwa jony mają podobne podziały, to znaczy ułamek ilości jonów w roztworze do ilości jonów na wyminiaczu jest taki sam dla obydwu jonów;

- gdy $ISN = 0,5$, wówczas rozdział jonu pierwszego jest połową rozdziału jonu drugiego. ISN daje więc wiele informacji dotyczących układów koloidalnych.

Współczynniki rozdziału dla każdego jonu można obliczyć z równania:

$$K_d = \frac{\% \text{ jonu na wymieniaczu}}{\% \text{ jonu w roztworze}}$$

Wyrażenie to pomnożone przez objętość roztworu pozwala określić liczbę selektywności.

Badania nad współczynnikami rozdziału i liczbami selektywności prowadził Graham i współpracownicy /41/ oraz Marshall i Garcia /72/.

Zdolność wymiany kationów, pojemność sorpcyjna i dysocjacja zasorbowanych kationów w glebie są stosowanymi kryteriami naukowymi charakteryzującymi właściwości gleb.

Istnieje wiele metod na określenie zawartości w glebie kationów zdolnych do wymiany i pojemności sorpcyjnej gleb. Wspólnym etapem we wszystkich tych metodach jest ekstrakcja gleby roztworem soli, po której następuje pomiar ilości kationów zasorbowanych z roztworu i wyekstrahowanych z gleby.

Proponowane metody wymiany izotopowej różnią się głównie wyborem zastosowanego roztworu, techniką prowadzenia reakcji adsorpcji i ekstrakcji oraz sposobem ilościowego oznaczenia zawartości kationów zasorbowanych i wyekstrahowanych. Najlepsze informacje otrzymuje się przez zastosowanie techniki radioizotopowej, ponieważ:

- 1/ pozwala ona charakteryzować gleby zawierające kationy, które nie są w postaci zdolnej do wymiany;

- 2/ nie wymaga określonych rozpuszczalników do całkowitego zastąpienia wszystkich zasorbowanych kationów w glebie;
- 3/ stwarza możliwość mocniejszego związania zastępowanych kationów w niezdolne do wymiany formy oraz otrzymania niezdolnych do wymiany jonów podczas ekstrakcji gleby rozpuszczalnikami.

O istnieniu równowagi kinetycznej pomiędzy jonami w glebie i w roztworze glebowym, świadczą wyniki otrzymane z pomiarów metodą ekstrakcji. Jeśli więc te równowagi istnieją, zatem radioizotopy z wodnych suspensji glebowych są zdolne do wymiany pomiędzy glebą i roztworem glebowym, aż do rozdzielenia się pomiędzy dwie fazy, w ten sam sposób, jak nieradioaktywne porcje tych samych związków. Zjawiska te były pomocne przy badaniu liniowych równowag wymiany jonowej oraz do ilościowych pomiarów adsorpcji w glebach. Badania ułamka wymiany i stopnia równowagi pomiędzy kationami tych samych związków dla wymiany powierzchniowej prowadził Paneth /87/. Rozwinięciem prac Panetha były prace Kolthoffa i Rosenbluma /61/. Wiele poprzednich doświadczeń Panetha z $PbSO_4$ było powtórzonych z solami o wyższej czystości. Kolthoff i Rosenblum sugerowali, że sole ołowiu, zastosowane przez Panetha, w sposób ciągły adsorbowały ołów i że izotopowa równowaga zachodziła na krystalicznych płaszczyznach. Równowaga kinetycznej wymiany ustalała się praktycznie po godzinie, chociaż całkowita równowaga nie była jeszcze ustalona po upływie 24 godzin. Sugeruje to, że cząstki $PbSO_4$ pod powierzchnią warstwą brały udział w wymianie. W badaniach dodatkowych /61/, stwierdzono, że równowaga ThB z $PbSO_4$ ustala się dużo wolniej, kiedy barwnik Ponceau 4R był dodany do układu przed wprowadzeniem izotopu, a nie ulegała zmianie, jeśli barwnik dodano

po wprowadzeniu izotopu. Wynika z tego, że zasorbowany barwnik inhibituje stopień wymiany ThB przez powierzchnię międzyfazową $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wskutek utworzenia monomolekularnej warstwy na powierzchni PbSO_4 .

Doświadczenia nad ustalaniem się równowagi reakcji wymiany kationowej w glebach przy zastosowaniu radioizotopów przeprowadzili Wiklander i Giesecking /130/. W celu przebadania zdolności wymiennej potasu i strontu z powierzchniami wymieniającymi, w zależności od stopnia nasycenia i natury jonu towarzyszącego, oznaczono różne stopnie nasycenia czterech par jonowych: K-Na, K-Ba, Sr-Na, Sr-Ba. Stopień zdolności wymiennej potasu i strontu określany był przy pomocy ustalania równowag w układzie K-42, Sr-90. Zdolności wymienne potasu i strontu, gdy sód był jonem towarzyszącym, rosły wraz ze wzrostem nasycenia, zaś procent zastępowania zbliżał się do wartości granicznej przy bardzo wysokim stopniu nasycenia. W badaniach nad zachowaniem się potasu w glebie nasyconej różnymi kationami Wiklander /129/ zauważył, że szybkość wymiany K-42 pomiędzy zdolnym do wymiany i stałym potasem w glebie ilastej była bardzo powolna i wynosiła około 14 godzin w temperaturze 87°C .

Borland i Reitemeier /14/ stosowali radioizotop wapnia Ca-45 przy badaniu kinetyki wymiany nasyconych wapniem: kaolinitu, haloizytu, miki, beidelitu, montmorylonitu. Wyniki tych badań wykazały, że podczas wytrząsania całkowita równowaga ustala się po upływie od $1/2$ do 1 godz.

Przeprowadzono również badania nad określeniem wpływu wzrostu stężenia wapnia w roztworze na czas ustalania się równowagi oraz na zdolność wymienną wapnia. Wykazano, że zdolność wymienna wapnia była prawie stała w szerokim przedziale stężeń wapnia w roz-

tworze. Stwierdzono również, że ilość wymiennego wapnia, oznaczona przez wymywanie normalnym, obojętnym roztworem octanu amonu, była taka sama jak zmierzona metodą równoważenia przy pomocy Ca-45. Świadczy to o tym, że zastępowany przez octan amonu wapń jest w równowadze kinetycznej z wapniem w roztworze. Na podstawie wyżej opisanych badań autorzy ci wyprowadzili podstawową przesłankę dotyczącą reakcji wymiany kationowej, a mianowicie, że kationy związków w roztworze pozostają w kinetycznej równowadze z wymienianymi kationami tych samych związków.

Smith, Blume oraz Whittaker /115/ wykorzystali badania Borlanda i Reitemeiera /14/ do oszacowania ilości wapnia w glebie. Badania te prowadzono przez pomiar stężenia Ca-45 w rozcieńczonych roztworach $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$ przed i po ustaleniu się równowagi z próbką gleby, uprzednio nasyconą wapniem. Oznaczenie pojemności sorpcyjnej gleb nasyconych uprzednio wapniem można przeprowadzić za pomocą izotopu Ca-45 metodą równoważenia. Metoda ta może być również zastosowana do gleb węglanowych i kwaśnych /107/

Bardziej szczegółowe badania nad określeniem zdolności wymiennej kationów i pojemności sorpcyjnej gleb metodą równoważenia za pomocą Ca-45 przeprowadzili Blume i Smith /11/, jednocześnie porównując swe wyniki z wynikami otrzymanymi metodą opisaną przez Peecha /88/ - metoda z zastosowaniem octanu amonu. Przebadano w ten sposób 22 niewapienne gleby, zawierające mniej niż 10-12 mg Ca na 100 g gleby. Wyniki uzyskane przy pomocy obydwu metod były podobne. Zauważono, że przy badaniu gleb zawierających więcej wapnia wyniki uzyskane metodą równoważenia za pomocą Ca-45 były nieco wyższe. Gleby, które wykazały wyższą zdolność wymienną przy użyciu Ca-45, ługowano roztworem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Wówczas wartości zdolności wymiennej wapnia leżały blisko war-

tości otrzymanych metodą z zastosowaniem Ca-45. Wskazuje to, że wartości otrzymane za pomocą metody z Ca-45 mogą być zgodne z uzyskanymi metodą ługowania octanem amonu, jeśli użyje się dostatecznie dużo $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Pomiary kationowej zdolności wymiennej prowadzono po uprzednim nasyceniu gleby wapniem, a następnie dodawano Ca-45. Zasugerowano pewien mechanizm wymiany. Przy wolnej zewnętrznej wymianie jonów Ca^{+2} pomiędzy glebą i glebowym roztworem, jony wapnia ograniczają wchodzenie jonu NH_4^+ do kompleksu glebowego. Ograniczenie to odnosi się raczej do części jonów wapniowych, a nie do ich całkowitej ilości, jaka może zostać wymieniona, ponieważ długotrwałe ługowanie octanem amonu daje wartości bliższe znalezionym, gdy stosuje się metodę równoważenia za pomocą Ca-45.

Polakow /92/ zbadał ilościową wymianę Ca^{+2} i NH_4^+ w glebie. Na podstawie określonej równowagi i uzyskanych stałych równowagi badanych procesów wspomniany autor określił stany termodynamiczne układów wymiennych. Wyzначzył też stałą równowagi adsorpcji wymiennej na glebach dla jonów wapnia i potasu. Na podstawie tych badań stwierdził on, że brak jest zmian entalpii w układzie, a zmiana entropii jest niewielka. Zmiana energii swobodnej jest ujemna, co świadczy, że reakcja idzie w kierunku adsorpcji jonów Ca^{+2} i K^+ z równoczesną desorpcją jonów NH_4^+ .

Praca nad zdolnością wymiany wapnia w glebach zawierających od 6,9% do 66,8% wapnia jako CaCO_3 wykonana została przez Barbier i Tyszkiewicz /4/. Otrzymane wartości porównano z wartościami otrzymanymi metodą Hissinksa sukcesywnego ługowania przy pomocy NaCl. Test wykazał, że wapń z wapieni częściowo bierze udział w wymianie izotopowej. Sugeruje to, że stosowana technika wymiany izotopowej jest odpowiednia dla określenia pojemności

wymiennej kationów bez konieczności zastępowania wapnia innymi kationami i rozkładu CaCO_3 .

Salam i Hashish /109/ porównali otrzymane różnymi metodami wartości zdolności wymiennej wapnia w przypadku specjalnie spreparowanej, nasyconej wapniem glebie, zawierającej ustalone ilości CaCO_3 i CaSO_4 . Znaleźli oni metodą równoważenia za pomocą Ca-45 w glebach zawierających od 5 do 50% CaCO_3 wartości leżące blisko teoretycznych. W przypadku gleb zawierających CaSO_4 metoda ta daje dość dobre wyniki, gdy zawartość CaSO_4 nie przekracza 10%. Powyżej tej zawartości CaSO_4 otrzymuje się wyniki zawyżone. Ponadto gleby zawierające CaSO_4 i CaCO_3 , badane przy użyciu Ca-45, dają wyniki bardzo bliskie znalezionym przy pomocy ekstrakcji octanem amonu.

Wykluczając pewne szczególne przypadki, metoda z zastosowaniem Ca-45 daje dobre ilościowe wyniki dotyczące adsorpcji wapnia w glebach. Wynika stąd, że adsorbowany wapń jest w kinetycznej równowadze z wapniem związanym i z wapniem w roztworze. Najnowszą książkową pozycją, dotyczącą chemii gleby, jest monografia Beara /5/.

Babcock i Schulz /3/ metodą rozcieńczenia izotopowego określili zawartość w glebie wymiennego sodu. Badania prowadzili w glebach kalifornijskich o zawartości węglanu wapnia od 0,3 do 1,0%. Pojemność wymienną kationów poszczególnych gleb oznaczali metodą $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COONa , metodą nasycania gleby jonami Na^+ i izotopowego rozcieńczenia Na-22, metodą nasycania jonami Ca^{+2} i izotopowego rozcieńczenia Ca-45. Zawartość wymiennego sodu oznaczyli metodą $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, izotopowego rozcieńczenia Na-22 lub znaczenia gleby izotopem Na-22 i ekstrakcji CaCl_2 . Stwierdzili, że procentowa zawartość wymiennego sodu w glebie metodą

wymiany izotopowej i ekstrakcji CaCl_2 , lepiej koreluje ze stosowanym jako test wzrostem fasoli niż oznaczona metodą $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i CH_3COONa .

Stwierdzono także, że potas /K-42/ i rubid /Rb-86/ są w większości zatrzymywane przez glinę, a wymywane z piasku. Gлина wiąże około 30% rubidu, a tylko 15% potasu. Wobec tak niejednorodnego zachowywania się w glebie potasu i rubidu nie można stosować rubidu do znakowania potasu, jak niekiedy się to czyni /93/. Dalsze badania wykazały /42/, że na ruchliwość potasu w glebie ma także wpływ proces zamrażania i rozmrażania.

BADANIE PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W GLEBACH

Zastosowanie metody atomów znaczonych pozwoliło na bardziej precyzyjne badania dotyczące zachowania się i roli pierwiastków śladowych w glebach. Duża czułość tej metody zapewnia jej przewagę nad stosowanymi dotychczas metodami kolorymetrycznymi. Izotopy nadające się do badań pierwiastków śladowych to: Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Sr, Cl.

Na zachowanie się radionuklidów w glebie ma wpływ wiele czynników. Bardzo ważnym czynnikiem są substancje organiczne zawarte w glebie. Mało ruchliwe, zhumifikowane substancje organiczne posiadają zdolność wiązania pierwiastków metalicznych z gleby w formie słabo rozpuszczalnych kompleksów. W przeciwieństwie do tego proste, słabo zhumifikowane, glebowe substancje organiczne tworzą z pierwiastkami metalicznymi rozpuszczalne kompleksy. Substancje te mogą więc zmieniać zachowanie się pierwiastków glebowych, a szczególnie pierwiastków występujących w ilościach śladowych. Jakość występujących w glebie substancji próchnicznych, stężenie poszczególnych pierwiastków i trwałość utworzo-

nych połączeń decyduje o zachowaniu się pierwiastków w środowisku glebowym. Pod tym kątem rozważano zachowanie się w glebie cynku i kobaltu /8/. Obecność w glebie iłu powoduje trwałe związanie cynku /57/.

Fokin /30,35/ wykonał szczegółowe badania wzajemnego oddziaływania, dynamiki sorpcji i przemiany różnych form żelaza /Fe-59/ w kolumnach gleby. Wykazał, że zasadnicze znaczenie w przenoszeniu i wiązaniu żelaza w glebie mają organiczne substancje glebowe. Przy rozpatrywaniu wspomnianego problemu stwierdzono również, że przy wzajemnym oddziaływaniu różnych frakcji organicznej substancji gleby z jonami żelaza powstają żelazoorganiczne kompleksy o różnym stopniu trwałości. Znaczna część żelaza w żelazoorganicznych kompleksach zdolna jest do reakcji wymiany izotopowej /33/.

Przebadano również wpływ substancji próchnicznych na ruchliwość żelaza i manganu w glebach węglanowych /17/. Doświadczenia prowadzono w kolumnach wypełnionych glebą węglanową ubogą w próchnicę, i glebą inkubowaną nawozami organicznymi różnego pochodzenia. Do kolumn wprowadzano roztwory soli znaczonych przy pomocy Fe-59 i Mn-54, a następnie przemywano je wodą i wyciągiem próchnicznym z gleb inkubowanych. W kolumnach z glebą inkubowaną obserwowano większe przemieszczenie żelaza i manganu przy przemywaniu wodą niż w kolumnach bez nawozów organicznych. W kolumnach przemywanych wyciągami z substancji próchnicznych nie stwierdzono większych różnic w przemieszczaniu się badanych pierwiastków. Kwasy fulwowe w porównaniu do pozostałych frakcji substancji próchnicznych przenosiły w głąb kolumny większe ilości manganu.

Metodą wymiany izotopowej oznaczano zawartość wymiennego man-

ganu w glebie. Porównano wyniki otrzymane metodą izotopową i metodą ekstrakcji za pomocą odczynników chelatujących: EDDHA i EDTA. Otrzymane wartości są tego samego rzędu. Natomiast ekstrakcja wyizolowanymi z gleby roztworami substancji próchnicznej dała wartości wyższe niż otrzymane w badaniach metodą wymiany izotopowej. Można to wytłumaczyć albo redukcją manganu z równoczesnym utlenieniem substancji próchnicznej, której mogły schelatować i przeprowadzić do roztworu mangan z wodorotlenków lub wyższych uwodnionych tlenków, albo też samoutlenianiem substancji próchnicznych, czemu towarzyszyło zwiększenie się liczby grup funkcyjnych, co z kolei zwiększało zdolność chelatowania tych substancji /105/.

Sr-90- Cs-137, Co-60, stosowano do badań nad ruchliwością i zachowaniem się w glebie i roślinie stabilnych izotopów tych pierwiastków. Największą ruchliwością odznacza się stront. Wiąże się to z rozpuszczalnością jego soli. Cez przenika tylko warstwy wierzchnie gleby, przy czym jego część jest wiązana nieodwracalnie. Również nieodwracalnie może być wiązany kobalt, co tłumaczy się przejściem $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$ i związaniem go w postaci wodorotlenków lub połączeń kompleksowych /1,59,108,122/.

Wprowadzona przez spryskiwanie do gleby miedź jest toksyczna dla roślin. Metodą rozcieńczania izotopowego można stwierdzić, jak zachowuje się miedź w glebie, czy jest adsorbowana przez elektroujemne cząstki, czy też - unieruchamiana w związkach. Badania nad wprowadzoną do gleby miedzią prowadził Delas /18/.

Część nieorganiczna gleby zawiera jony SO_4^{-2} w formie siarczanów wapnia i strontu /127,128/, a także w formie zasorbowanych jonów SO_4^{-2} na powierzchni koloidów glebowych /6,22,113,127/. Na sorpcję jonów SO_4^{-2} w glebie mają wpływ minerały ilaste /127/

oraz półtoratlenki żelaza i glinu /6,127/, a także organiczne koloidy glebowe /62/. Wchodzący w skład różnych związków glebowych wapń odgrywa również pewną rolę w sorpcji jonów SO_4^{-2} /45, 120/. Inne kationy także mogą uczestniczyć w sorpcji jonów SO_4^{-2} w glebie /120/. Zawartość jonów PO_4^{-3} ma wpływ na sorpcję jonów SO_4^{-2} /6,51%. Obecność jonów fosforanowych zmniejsza sorpcję jonów siarczanowych. Tłumaczy się to wyższym powinowactwem sorpcyjnym jonów PO_4^{-3} , które wypierają jony SO_4^{-2} z gleby. W związku z tym proponowano zastosować roztwory fosforanów do ekstrakcji jonów SO_4^{-2} z gleby /113,118/. Według niektórych autorów /51,120/ największy wpływ na sorpcję jonów SO_4^{-2} w glebie ma pH gleby. Im wyższa kwasowość gleby, tym więcej sorbuje się jonów SO_4^{-2} . Stwierdzono również wpływ wzrostu stężenia siarczanów na wielkość sorpcji jonów SO_4^{-2} /51,16/.

Posługując się S-35 zbadano statykę i kinetykę sorpcji jonów siarczanych w glebie /86/. W szczególności określono pojemność pochłaniania jonów SO_4^{-2} w glebie bielicowej.

W celu oznaczenia jonów siarczanych w glebie wykorzystano metody stosowane do oznaczeń jonów SO_4^{-2} w tkankach organicznych przy użyciu Ba-133. W metodach tych uzyskano wykrywalność rzędu 10^{-6} g SO_4^{-2} jako BaSO_4 /52/. Metodą rozcieńczania izotopowego określano zawartość ruchliwej siarki w glebie /100/.

Bardzo ważnym mikroelementem okazał się stront. W wyniku wybuchu bomb jądrowych następuje skażenie gleb pierwiastkami radioaktywnymi. Najbardziej niebezpieczny jest stront ze względu na swój długi okres półrozpadu /28 lat/ i zdolności gromadzenia się w tkance kostnej ludzi i zwierząt. Dlatego zbadanie zachowania się strontu w glebie i roślinach jest bardzo ważne.

Badano sorpcję strontu Sr-90 w glebach o odczynie obojętnym

typu czarnoziemnego i glebach kwaśnych typu biellicowego. Badanie wielkości sorpcji metodą statyczną i dynamiczną dało podobne wyniki - sorbuje się około 98% dodanego strontu. Ilość ta maleje do 42%, jeśli w roztworze obecne są inne kationy /na przykład magnez i wapń/. Sorpcja strontu ma charakter reakcji wymiany /121/. Badano również adsorpcję Sr-89 w różnych glebach. Stwierdzono, że wiązanie Sr-89 zależy od zawartości wapnia oraz ilu w glebie /125/. Także substancje organiczne gleby wiążą stront. Najsilniej wiąże stront kwas huminowy /50/.

Ponieważ stront ma podobne właściwości chemiczne do wapnia, gromadzenie się strontu w roślinach zależy od zawartości wapnia w środowisku. Pierwiastki te odkładają się w tych samych organach, dlatego też wprowadzono pojęcie tak zwanej jednostki strontowej /43/. Na pobieranie strontu promieniotwórczego przez rośliny ma wpływ również zawartość w glebie stałego strontu i fosforanów. Stwierdzono, że alkaliczne ortofosforany mogą unieruchamiać 98% jonów wapnia i strontu w gornych warstwach gleby, jeśli występują w wystarczającej ilości na jej powierzchni /63/. Stosunek Ca: Sr zależy od wielu czynników. Przebadano /64/ wpływ pH, zawartości substancji organicznych i części spławialnych, pojemności wymiennej kationów, stopnia nasycenia kationami, wpływ kationów wapnia, magnezu, potasu, strontu, rozpuszczalnych fosforanów i związków strontu w glebie na stosunek Ca: Sr w roślinach.

Ze względu na możliwość zanieczyszczenia w przyszłości środowiska naturalnego kiurem, który produkowany będzie w dużych ilościach, jako produkt odpadowy reaktorów jądrowych, zajęto się problemem przechodzenia kiuru z gleby do roślin a następnie do pożywienia człowieka. Przebadano więc zachowanie się tego pierwiastka w glebie i roślinach /119/.

ZASTOSOWANIE IZOTOPU C-14 DO BADANIA GLEB

Znaczony izotop węgla C-14 używany jest powszechnie w badaniach glebowych. Wyróżnia się pięć kierunków badawczych, z których na uwagę /w zakresie chemii gleb/ zasługują przede wszystkim te, które dotyczą rozkładu w glebieznaczonych izotopem C-14 związków organicznych oraz zajmują się badaniem przemian tej części substancji organicznej, która pozostaje w glebie, wiążąc się z nią w sposób trwały.

Badania nad rozkładem dodanej do gleby substancji organicznej pozwoliły stwierdzić /49/, że we wszystkich warunkach klimatycznych /z wyjątkiem gleb bardzo kwaśnych/ po upływie jednego roku pozostaje w glebie 39% węgla dodanego w świeżym materiale roślinnym, a po pięciu latach - 20%. Z bardzo łatwo metabolizowanej glukozy około 14% węgla pozostawało w glebie po trzech latach jej inkubowania w warunkach laboratoryjnych. Świeżo dodana substancja organiczna może stymulować lub opóźniać rozkład materii organicznej w glebie. Badano też wpływ dawki substratu organicznego i stwierdzono, że przy dawkach wyższych niż 2%, proporcje strat węgla dodanego do węgla zatrzymanego w glebie są stałe. Frakcjonowanie substancji organicznych gleby znaczonej C-14, pozwoliło stwierdzić włączanie się węgla do różnych związków organicznych gleby, jak również i do próchnicy. Stwierdzono, że gleba zawiera różne frakcje o odmiennej stabilności węgla roślinnego w glebie. Kogotkow /60/ zastosował C-14 do badania rozkładu szczątków roślinnych w glebach i wytwarzania się niektórych frakcji próchnicy w zależności od warunków gazowych w glebie /procesy tlenowe i beztlenowe/. Wykazał on, że najbardziej interesujący rozkład materiału roślinnego zachodzi w gle-

bach przy ich optymalnej wilgotności i dostatecznym zaopatrzeniu w tlen.

C-14 stosowano do badania przemian cukrów w glebie i ich roli w procesie humifikacji substancji organicznych /47, 83/. Stwierdzono, że polocukry i aminokwasy uczestniczą w mikrobiologicznym tworzeniu labilnych humin i związków próchnicznych. W doświadczeniach posługiwano się glukozą znaczoną C-14. Przy pomocy znaczonej glukozy stwierdzono również, że dominującymi cukrami syntetyzowanymi w glebie są heksozy.

Materiał roślinny zawierający C-14 wykorzystano do badania procesu humifikacji w glebie /54/. Ustalono zjawisko nieodwracalnego chemicznego wiązania CO_2 przez humusowe substancje gleby /89/.

Badano również /19,75,98/ kinetykę rozkładu w glebach aminokwasów znaczonych C-14, w zależności od ich stężenia, wilgotności gleby itp. Stwierdzono, że rozkład aminokwasów w glebach zachodzi szybko oraz, że część znaczonego węgla /kilka procent/ wchodzi do substancji humusowych gleby.

Przy pomocy mocznika znaczonego C-14 zbadano kinetykę rozkładu mocznika w glebie i wpływ na ten rozkład temperatury, wilgotności, stężenia mocznika w glebie i innych czynników agrochemicznych /20,90,101/.

Metodą radiometrycznego wytrącania badano powstawanie związków kompleksowych minerałów ilastych z kwasami huminowymi w warunkach wysycenia minerałów różnymi kationami /110/. Stwierdzono że tylko montmorylonit może tworzyć związki kompleksowe z kwasami huminowymi. Zastąpienie montmorylonitu kaolinitem, bardzo silnie zmniejsza zakres tworzenia się kompleksów o mostku kationowym. Porównano również zdolność tworzenia mostków w kom-

pleksach przez różne kationy, którymi nasycano montmorylonit. Stwierdzono, że pierwsze miejsce zajmował kation żelaza, a następnie Al, Ca, NH_4 , K, Na, H, i Mg.

C-14 stosowano również do określania wieku różnych frakcji próchnicznych /111/. Z próbek glebowych, reprezentujących czarnoziem pseudoglejowy, torf niski i poziomy A_h i B_h bielicy, wydzielono kwasy fulwowe, kwasy hymatomelanowe, brunatne i szare kwasy huminowe oraz huminy i węgiel huminowy. Wiek substancji próchnicznych z torfu niskiego wahał się w granicach od 3490 ± 70 lat /huminy/ do 5970 ± 40 lat /szare kwasy huminowe/, z poziomu A_h bielicy od 1580 ± 40 lat /kwasy hymatomelanowe/ do 2980 ± 70 lat /szare kwasy huminowe/, z czarnoziem pseudoglejowego od 1390 ± 70 lat /kwasy hymatomelanowe/ do 4890 ± 50 lat szare kwasy huminowe/.

P O D S U M O W A N I E

W dziedzinie rolnictwa wskaźniki izotopowe znalazły dotychczas najbardziej szerokie zastosowanie do badań przyswajania przez rośliny różnych pierwiastków z gleb i nawozów, a także do badań zachowania się pierwiastków w glebie. Dzięki metodzie atomów znaczonych stało się możliwe prowadzenie bardziej dogłębnych badań układu gleba-roślina.

Metodę wskaźników promieniotwórczych stosuje się do badania procesów sorpcji w glebie, zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Krzywe kinetyki i izotermy sorpcji są najważniejszą charakterystyką sorpcyjnych własności gleby w danych warunkach. Z analizy tych krzywych wyciąga się wnioski odnośnie mechanizmu procesu sorpcji i określa się pojemność sorpcyjną gleb. Przy pomocy izotopów bada się równowagi kationowe w układzie gleba-roślina, równowagi jonowymienne oraz pojemność wymienną gleb. Najbardziej znaną metodą określania pojemności wymiennej gleby jest metoda równoważenia za pomocą Ca-45 .

Procesy wymiany izotopowej są wykorzystywane do badania wzajemnych oddziaływań sorbat-gleba, jak również do badania ruchliwości pierwiastków w glebie. Wymiana izotopowa i rozcieńczanie izotopowe pozwalają określić dostępne w glebie fosforany. Użycie promieniotwórczego P-32 umożliwiło określenie rodzaju związków tworzących się w glebie oraz roli tlenków żelaza i glinu w procesie pochłaniania i zatrzymywania fosforanów. Ponadto izotopy promieniotwórcze są stosowane do badań nad zachowaniem się pierwiastków śladowych w glebach, rozkładu i przemian substancji organicznej w glebie i określania wieku próchnicy.

Szerokie stosowanie metody atomów znaczonych w rolnictwie jest uzasadnione niewątpliwymi zaletami tej metody. Główną jej zaletą jest możliwość bezpośredniego badania zachowania się pierwiastków w glebie, bez jakiegokolwiek uprzedniego wydobywania czy ekstrakcji z gleby znaczonych pierwiastków. Ponadto wykorzystanie izotopów promieniotwórczych jako atomów znaczonych pozwala odróżnić związki chemiczne znajdujące się w glebie przed doświadczeniem od pojawiających się w czasie doświadczenia.

Niedogodnością pracy z otwartymi źródłami radioizotopowymi jest konieczność ścisłego przestrzegania przepisów z zakresu ochrony radiologicznej, jak również posiadanie drogiego sprzętu w laboratorium.

Niniejsze opracowanie nie wyczerpuje problematyki badań radioizotopowych stosowanych w naukach rolniczych, gdyż nie omawia zastosowań źródeł zamkniętych. Ograniczenie tematu wynikło z odrębności metodyki badań przy zastosowaniu źródeł zamkniętych i otwartych.

W kraju istnieje niewiele placówek rolniczych zajmujących się badaniem gleb za pomocą radioizotopów. Jedną z nich jest Zakład Agrofizyki PAN w Lublinie, w którym rozpoczęto badania właściwości chemicznych i fizycznych gleb z zastosowaniem otwartych i zamkniętych źródeł promieniowania.

PIŚMIENNICTWO

1. Aleksachin R.M., Tichomirow F.A.: Migracija stabilnych i radioaktywnych izotopow szczelocznych i szczelocznoziemielnych elementow w poczwienno-rastitielnom pokrowie. Transactions of Xth Int. Congr. of Soil Sci. Moscow 1974, Izd. "Nauka", Vol. II.
2. Askinazi D.L., Ginzburg K.E., Lebediewa L.S.: Mineralnyje formy fosfera w poczwach i metody ich opriedielenija, Poczwow. 5, 1963.
3. Babcock K.L., Schulz R.K.: Isotopic and conventional determination of exchangeable sodium of soil in relation to plant growth. Soil Sci. 109, 1970.
4. Barbier G., Tyszkiewicz E.: Étude par échange isotopique du calcium diffusible des sols calcaires. C.R.Acad.Sci. 236, 1953.
5. Bear F.E.: Chemistry of the soil. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1969.
6. Berg W.A., Thomas G.W.: Anion elution patterns from soils and soil clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23, 1959.
7. Bhat K.K.S., Bouyer S.: Influence de la matière organique sur le phosphore isotopiquement diluable dans quelques types de sols tropicaux. Proc. of the symp.: Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968.
8. Bittel R., Lehr J.: Quelques aspects qualitatifs de l'influence des matiers organiques des sols sur le comportement dans les sols de radioelements artificiels. Proc. of the symp.: Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968.

9. Blanchet R.: Energie de liason et vitesse de dilution isotopique des ions phosphoriques dans le sol; Application a l'alimentation phosphatée des plantes. *Agrochimica* 2, 1958.
10. Blanchet R.: Adsorption et dilution isotopique des ions phosphoriques au contact des hydroxydes métalliques et des argiles. *Ann. Agronom. /Serie A/*. 1, 1960.
11. Blume J.M., Smith D.: Determination of exchangeable calcium and cation exchange capacity by equilibration with Ca-45. *Soil Sci.* 77, 1954.
12. Bogdan E.W.: Opyty ispolzowanija izotopa P-32 dla charakteristiki metodow izwleczenia podwiznych form fosfatow poczwy. *Izw. AN SSSR /Seria biolog./* 5, 1953.
13. Borisowa N.J., Mazel J.J., Raczynski W.W., Szitt T.P.: Praktikum po primienienju izotopow i izluczenji w sielskom chozjasjstwie. Wyp. IX, TSNA, Moskwa 1963.
14. Borland J.W., Reitemeier R.F.: Kinetic exchange studies on clays with radioactive calcium. *Soil Sci.* 69, 1950.
15. Brodski A.J.: Chemia izotopów. PWN, Warszawa 1958.
16. Chao T.T., Harward M.E., Fang S.C.: Exchange reactions between hydroxyl and sulfate ions in soils. *Soil Sci.* 99, 1965.
17. Costa F, et al.: Influencia de la materia organica de prigen diferente sobre la movilidad de hierro y manganes en suelos calizos. *Proc. of the symp.: Isotope and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968.*
18. Delas J., Delmas J.: Étude par dilution isotopique du cuivre incorporé dans les sols depuis 70 ans. *A.R.Acad.Sci.* 250, 1960.
19. Drabent L., Mazur T., Raczynski W.W.: Zastosowanie C-14 do badań nad mineralizacją aminokwasów w glebach. *Roczn. Gleb.* 15 dod., 1965.

20. Drabent L., Mazur T., Raczyński W.W.: Rozkład mocznika znaczonego C-14 w glebie. Roczn. Gleb. 15 dod., 1965.
21. Duncan J.F., Cook G.B.: Izotopy w chemii. PWN, Warszawa 1972.
22. Ensminger L.F.: Some factors affecting the adsorption of sulfate by Alabama soils. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 18, 1954.
23. Eynard I., Tendille C.: Sur les mouvements d'ions phosphoriques dans les particules du sol, étudiés à l'aide de P-32. Agrochimica 4, 1960.
24. Fathi A.: Determination of P-32 exchangeable phosphorus in soils. Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies, Vienna 1962.
25. Fokin A.D.: Ispol'zovanie izotopnogo obmena w poczwiennych issledowanijach. Izv. TSNA 2, 1969.
26. Fokin A.D.: O mierzfaznom raspriedielenii podwiznyh fosfatow w poczwach. Doklady TSNA 109, 1965.
27. Fokin A.D.: Izuczenije kinetiki sorbcji fosfatow poczwami w statycznych usłowijach metodom radioaktywnych indikatorow. Doklady TSNA 89, 1963.
28. Fokin A.D.: Izotermy sorbcji fosfatow na podzolistom poczwie. Opyty z mieczienym fosforom. Doklady TSNA 89, 1963.
29. Fokin A.D.: K'woprosu o kinetike sorbcji fosfatow poczwami. Agrochim. 3, 1965.
30. Fokin A.D.: Issledowanie dinamiki pierienosa zakisnogo i fulwatnogo železa w kołonkach podzolistoj poczwy /opyty s izotopom Fe-59/. Izv. TSNA 3, 1968.
31. Fokin A.D., Czistowa E.D.: O wlijanii gumusowach wieszczestw na sorbcju fosfatow poczwami. Agrochim. 11, 1964.
32. Fokin A.D., Czistowa E.D.: O wożmoznosti primienienija urawnienij wnutriennej diffuzji dla opisania kinetiki sorbcyjnych processow w poczwach. Poczwow. 6, 1967.

33. Fokin A.D., Karpuchin A.I. Miedod izotopnogo obmiena w issledowanijach železoorganicznych soedinenij poczw. Izv. TSNA 2, 1967. Izuczenie wzaimodiejstwa fulwekislót i ionów mietalów s ispolzowanijem ionita AB-17. Izv. TSNA 2, 1971.
34. Fokin A.D., Snicha M.K.: Swiazywaniye fosfata gumusowymi wieszczestwami poczw. Izv. TSNA 4, 1969.
35. Fokin A.D., Smielkowa N.A.: Dinamika sorbcji i přewraszczeniya ionów żeleza w kożonkach poczw w opytach s izotopom Fe-55. Doklady TSNA 119, 1966.
36. Fokin A.D., Terterjan K.M.: Issledowanije izotopnogo obmiena poczwiennych fosfatów w zawisimosti ot wriemieni wzaimodiejstwija mietki s poczwój i kislotnosti wytjażki. Agrochim. 9, 1966.
37. Fried M., Dean L.A.: A concept concerning the measurment of available soil nutrients. Soil Sci. 73, 1952.
38. Friedlander G., Kennedy J.W.: Chemia jądrowa i radiochemia. PWN, Warszawa 1957.
39. Garbuczew J., Rajkow Ł.: Opriedieljaniye na uswoimite fosfati w poczwata s beljazan fosfor /P-32/ jonoobmienni smoli i w drugi izwleci. Poczwoznaniye i Agrochim. 2, 1969.
40. Ginzburg E.K., Lebiediewa L.S., Artamonowa L.F.: Primienieniye radioizotopa fosfora /P-32/ dla razrabotki mietodow opriedielenija razlicznych form fosfatów poczw. Transactions of Xth Int. Congr. of Soil Sci., Moscow 1974, Izd. "Nauka", Vol. IV.
41. Graham E.R.: Measurement of cation selectivity in soils by radioactive isotope distribution equilibration methods. AEC Techn. Progress Report, mimeographed, 1963.
42. Graham E.R., Lopez P.L.: Freezing and thawing as a factor in the release and fixation of soil potassium as demonstra-

- ted by isotopic exchange equilibrium. Soil Sci. 108, 1969.
43. Gulakin J.W., Judincewa E.W., Neuberg J., Lewina E.M.: Is-sledowanie sootnoszenija stroncija-90 i kalcija w poczwie i rastienijach. Izv. TSNA 5, 1959.
 44. Hałsinsky M.: Chemia jądrowa i jej zastosowanie. PWN, Warszawa 1959.
 45. Hesse P.R.: Fixation of sulphur in the muds of Lake Victoria. Hydrobiologia 11, 1958.
 46. Iwanow S.N.: Primienienie metoda izotopnego obmiena k'issledowaniju mechanizma pogłaszczienija poczwami anionow. Poczwow. 7, 1955.
 47. Jacquin F., Guckert A., Gallali T.: Evolution des polysaccharides et des aminopolysaccharides on cours l'humification. Transections of the Xth Int. Congr. of Soil Sci., Moscow 1974, Izd. "Nauka", Vol. II.
 48. Jackson M.L.: Soil chemical analysis. Engelwood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, Inc., 1958.
 49. Jenkinson D.S.: Studies on the decomposition of C-14 labeled organic matter in soil. Soil Sci. 111, 1971.
 50. Juo A.S.R., Barber A.: Reaction of strontium with humic acid. Soil Sci. 108, 1969.
 51. Kamprath E.J., Nelson W.L., Fitts J.W.: The effect of pH sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulphate by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20, 1960.
 52. Kao C.W., Graham E.R., Blancher R.W.: Determination of sulphate in soils as the $^{133}\text{BaSO}_4$ precipitate. Soil Sci. 112, 1971.
 53. Kato, Massao, Sato Otomaru: Applications of radioisotopes and radiation technology to chemical analysis. Seisan. Kenkyu 23, 1971.

54. Kauriczew I.S., Ganzara N.F., Fokin A.D.: Izuczenije gumifikacji rastitielnych osatkov w poczwach. Izv. TSNA 1, 1970.
55. Kauriczew I.S., Lin Czrzu-juan.: K'woprosu o roli połutornych okisłow w pogłaszczeniiji fosfat-ionow, Dokłady TSNA 89, 1963.
56. Kauriczew K.S., Czan-Wej Li.: O prirodie zakriepienija fosfat-ionow w diernowo-podzolistych poczwach pri jawlениjach wriemiennogo prieriewłażenija. Izv. TSNA 3, 1960.
57. Keefer R.F., Estepp R.: The rate of zinc-65 applied to two soils as zinc sulfate and zinc-EDTA. Soil Sci. 112, 1971.
58. Kleczkowski W.M., Celiszczewa G.N.: Pogłaszczenie i izotopnoie wytiesnienije fosfat-ionow w poczwach. Poczwow 9, 1955.
59. Kleczkowski M.W., Gulakin I.W.: Powiedienije w poczwach i w rastienijach mikrokoliczestw stroncija, cezija, rutienija, i cirkonija. Poczwow. 3, 1958.
60. Kogotkow A.J.: Poczwy Kotlasskogo Rajona Archangielskoj Oblasti i niekotoryje osobienności ich kisłorodnego režima. Kandidatskaja dissertacija. Moskwa 1960.
61. Kolthoff I., Rosenblum G.: The adsorption of Ponceau 4R /New Coccine/ an the influence of adsorbed Ponceau on the speed of kinetic exchange. J.Am.Chem.Soc. 55, 1933.
62. Koter M., Panak H., Grzesiuk W., Chodań J.: Badania nad sorpcją siarczanów przez niektóre substancje próchniczne gleb za pomocą S-35. Rocz. Gleb. 15, 1965.
63. Kumishi H.M., Tayler A.W.: Immobilization of radiostrontium in soil by phosphate addition. Soil Sci. 113, 1972.
64. Lakaneu E., Sillanpaa M.: Soil factors affecting the calcium/strontium ratio of plants. Ann.Agric.Fenniae 8, 1969.
65. Larsen S.: The use of P-32 in studies on the uptake of phosphorus by plants. Plant a. Soil 4, 1952.

66. Larsen S.: The solubility of phosphate in a calcareous soil. *Soil Sci.* 17, 1966.
67. Lewis E.T., Racz G.J.: Phosphorus movement in some calcareous and noncalcareous Manitoba soils. *Canad. J. Soil. Sci.* 49, 1969.
68. Lloyd F. Seatz.: Phosphate activity measurement in soils. *Soil Sci.* 77, 1954.
69. Machold O.: Radioaktive Isotope in der landwirtschaftlichen Forschung. *Deutsche Landwirtschaft* 10, 1955.
70. Mahtab S.K., Godfrey C.L., Swoboda A.R., Thomas G.W.: Phosphorus diffusion in soils. I. The effect of applied P, clay content and water content. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 1971.
71. Maleina A.A.: O metodikie opriedielenija zasobow uswojajemych fosfatow w poczwie. *Poczwow.* 4, 1958.
72. Marshall C.E., Garcia G.: Exchange equilibria in a carboxylic resin and in attapulgite clay. *J. Phys. Chem.* 63, 1959.
73. Marshall C.E., Upchurch W.J.: Free energy in cation interchange as illustrated by plant root-substrate relationships. *J. Phys. Chem.* 57, 1953.
74. Massalska S., Massalski J.: Tablice izotopów. Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej, Warszawa 1966.
75. Mazur T., Raczyński W.W.: Izuczenie priewraszczenia aminokislot w poczwie. Opyty s 2-C^{14} -glicinom. *Poczwow.* 3, 1964.
76. McAuliff C.D., et al.: Exchange reactions between phosphates and soils hydroxylic surfaces of soil minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 12, 1947.
77. Molnár F., Máté F., Kende I.: A talaj $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ felvételének kinetikájához. *Agrokém. és Talajtan* 6, 1957.
78. Moskal S., Barszczak T.: Sorpcja dodanych do gleby fosforanów oznaczona przy pomocy P-32. *Roczn. Gleb.* 7, 1959.

79. Moskal S., Barszczak T.: Sorpcja fosforanów w czasie otrzymania wyciągów glebowych oznaczona przy pomocy P-32. Rocz. Nauk Rolniczych 7, 1959.
80. Murin A.N.: Radiochemia. PWN, Warszawa 1964.
81. Murrmann R.P., Peech M.: Relative significance of labile and crystalline phosphates in soil. Soil Sci. 107, 1969.
82. Myszka A., Janowska M.: Phosphorus sorption of soils at low concentrations of the adsorbate, determined by a chemical and radiometric method. Polish J. Soil Sci. VI, 1973.
83. Oades J.M.: Synthesis of polysaccharides in soil by micro-organismus., Transactions of Xth Int. Congr. of Soil Sci. Moscow, 1974, Izd. "Nauka", Vol. II.
84. Oberländer H.E., Zeller A.: Die Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in österreichischen Böden mit Hilfe von radioaktivem Phosphor. Bodenkultur A 12, 1961.
85. Olsen S.R.: Measurement of surface phosphate on hydroxylapatite and phosphate rock with radiophosphorus. J.Phys.Chem. 56, 1952.
86. Panak H., Raczyński W.W.: Issledowanie metodami radioaktywnych indikatorow kinetiki i sorbcji sulfat-ionów poczwami. Dokłady TSNA 119, 1966.
87. Paneth F., Vorwerk W.: Über ein Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver. Z.Phys.Chem. 101, 1922.
88. Peech M., Dean L.A., Reed J.F.: Methods of soil analysis for soil fertility investigations. U.S.D.A.Circ. 757, 1947.
89. Peltcer A.S.: Pogłaszczanie dwuokisi węgla z $^{14}\text{CO}_2$. Dokłady TSNA 154, 1969.
90. Peltcer A.S.: Wpływ temperatury, jadochemikatu i izwiastkowania na kinetykę rozkładu mocznika w poczwie. Dokłady TSNA 133, 1968.

91. Pieńkow O.G.: K'woprosu o kinetike sorpcji mieczyennogo fosfora sierokorieczniewymi poczwami. Dokłady TSNA 99 1964.
92. Polakow J.A.: Primienienije radioizotopnoj mietodiki dla izuczenija obmiennoj adsorbpcji ionow Ca^{+2} i NH_4^+ na poczwach. Poczwow. 7, 1955.
93. Qien A., Semb G., Steenberg K.: Comparison of leaching and fixation of potassium and rubidium in soils using the isotopes K-42 and Rb-86. Soil Sci. 88, 1959.
94. Raczynski W.W.: Wwiedienije w obszczuju tieorju dynamiki sorbcji i chromatografii. Izd. "Nauka" 1964.
95. Raczynski W.W.: K'tieorii primienija radiochromatograficzeskogo mietoda w izuczenii dwizenija wieszczestw w poczwach. Dokłady TSNA 24, 1957.
96. Raczynski W.W.: Praktikum po primienieniju izotopow i izluczenji w sielskom chozjastwie. Wyp. VIII, TSNA 1962.
97. Raczynski W.W., Bors E.K.: K'woprosu o kinetike, statikie i dinamikie sorbcji fosfata poczwami. Dokłady TSNA 79, 1962.
98. Raczynski W.W., Drabent Z., Mazur T., Pelcer A.S.: Kinetika rozłożenija mieczyennych C-14 aminokislot w poczwach Agrochim. 4, 1965.
99. Raczynski W.W., Fokin A.D.: K woprosu o dinamikie sorbcji fosfatow w poczwach. Dokłady TSNA 94, 1963.
100. Raczynski W.W., Panak H.: Radiochimizeskoe opriedielenije podwiżnoj siery w poczwach. Agrochim. 9, 1966.
101. Raczynski W.W., Pelcer A.S.: Kinetika rozłożenija moczewiny w poczwie. Dokłady TSNA 109, 1965.
Wlijanie temperatury na skorost' pazłożenija moczewiny w poczwie. Agrochim. 10, 1967.
102. Rajkow Z., Stojanowa J.: Uswoimi i podwiżni fosfati w kanelenite gorski poczwy i w njakoi deluwalni poczwami. Poczwoznaniye i Agrochim. 6. 1968.

103. Rhoades C.R.: Masters thesis. University of Missouri 1961.
104. Rogiński S.Z.: Teoreticzeskije osnovy izuczenija chemiczeskich reakcji. Izd. An SSSR 1956.
105. Rosell R.A., Babcock K.L.: Precipitated manganese isotopically exchanged with Mn-54 and chelated by soil organic matter., Proc. of the symp.: Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968.
106. Russell R.S., Rickson I.B., Adams S.N.: Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods Soil Sci 5, 1954.
107. Rydkij S.G., Janowskaja F.G., Orlowa K.B.: Opredielenije iemkosti pogłaszczeniya poczw pri pomoszczi Ca-45. Poczwow. 7, 1955.
108. Saas A., Grauby A.: Techniques d'étude de la diffusion et de la migration des radionucléides dans les sols. Transactions Xth Int. Cong. of Soil Sci. Moscow 1974, Izd. "Nauka", Vol. II.
109. Salam A., Haskish S.: The use Ca-45 for the determination of exchangeable calcium in soils containing appreciable amounts of calcium carbonate and gypsum. Proc. UNIC on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Isotopes in Agriculture 27, 1958.
110. Scharpenseel W.H.: Studies of formation of complexes of clay and humic acids using radiometric precipitation and hydrothermal synthesis. Proc. of the symp.: Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968.
111. Scharpenseel H.W., Ronzani C., Pietig F.: Comparative age determination on different humic-matter fractions. Proc. of the symp.: Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968.

112. Scheffer F., Ulrich B.: Use of P-32 for investigations in the system: soil /soil solution/ plant. Proc. UNIC on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Isotopes in Agriculture 27, 1958.
113. Shell W.R., Jordan J.V.: Anion-exchange studies of pure clays. Plant a. Soil. 10, 1959.
114. Sierdobolskij I.P.: O reakcjach anionnego obmienu. Poczwow. 7, 1955.
115. Smith D.H., Blume J.M., Whittaker C.W.: Radiochemical measurement of reaction rates of liming materials in soil. Agr. Food Chem. 1, 1953.
116. Sokołow A.W.: Primienienije izotopow pri agrochimiczeskich i poczwiennych issledowanijach. Sbornik statiej. Izd. AN SSSR, Moskwa 1955.
117. Sokołow A.W.: Zapasy uswojajemych Fosfatow i ich nakoplenije pri wniesienij fosfornych odobrienij. Poczwow. 2, 1958.
118. Spencer K., Freney J.R.: A comparison on several procedures for estimating the sulphur status of soils. Australian J. Agr. Resarsch 11, 1960.
119. Thomas W.A., Jacobs D.G.: Curium behaviour in plant and soil. Soil Sci. 108, 1969.
120. Tichowa E.P.: Znaczenije obmiennych kationow w pogłazschenij SO_4^{2-} peczwami. Poczwow. 2, 1958.
121. Timofiejewa N.A., Titljanowa A.A.: Sorbcja stroncija 90 poczwami. Izw. AN SSSR, /Seria Biolog/ 1, 1959.
122. Titljanowa A.A., Timofiejewa N.A.: O podwiżnosti sojedinienij kobalta, stroncija i cezija w poczwie. Poczwow. 3 1959.
123. Talbert N.E., Pearson P.B.: Atomic energy and the plant sciences. Advences in Agronomy 4, 1952.
124. Tölgyessy J., Braun T., Kryś M.: Isotope dilution analysis. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.

125. Török I.: Sr-89 adszorpciójának vizsgálata talajokon. Agro-kém. és Talajtan 21, 1972.
126. Williams R.J.B., Cooke G.W.: Measuring soluble phosphorus in soils, comparisons of methods and interpretation of results. J.Agric.Sci. 59, 1962.
127. Williams C.H., Steinbergs A.: The evaluation of plant-available sulphur in soils. I. The chemical nature of sulphate in some Australian soils. Plant. a. Soil. 17, 1962.
128. Williams C.H., Williams E.G., Scott N.M.: Carbon nitrogen sulphur and phosphorus in some Scottish soils. J.Soil Sci. 11, 1960.
129. Wiklander L.: Fixation of potassium by clays saturated with different cations. Soil Sci. 69, 1950.
130. Wiklander L., Giesecking J.E.: Exchange-ability of adsorbed cations as influenced by the degree of saturation and the nature of the complementary ions with special reference to trace concentrations. Soil Sci. 66, 1948.
131. Woodruff C.M.: The energies of replacement of calcium by potassium in soils. Soli Sci.Soc.Am.Proc. 19, 1955.
132. Yuan T.L.: Change of P-32 concentration and P-32 : P-31 ratio in solution. Soil Sci. 86, 1958.
133. Yuan T.L., Robertson W.K., Neller J.R.: Forms of newly fixed phosphorus in three acid sandy soils. Soil Sci.Soc. Am.Proc. 24, 1960.
134. Zadierej W.G., Kidin W.W., Fokin A.D.: Wzaimodziejstwie preparatów guminowych kislót podzolistoj poczw. s fosfat io-nami. Sbornik stud. naucz. rabot. Izd. "Nauka" 15, 1966.
135. Zanijatina W.B.: Ispolzowanije reakcji izotopnogo obmiena pri izuczenii fosfora poczw. Poczwow. 10, 1954.

S P I S T R E Ś C I

	str.
Wstęp	5
Podstawy chemii wskaźników izotopowych	7
Dobór wskaźników	9
Procesy wymiany izotopowej	12
Zastosowanie radioizotopów do badania fizyko-	
chemicznych właściwości gleb	13
Sorption anionów	16
Adsorption kationów	24
Badanie pierwiastków śladowych w glebach	32
Zastosowanie izotopu C-14 do badania gleb	37
Podsumowanie	40
Piśmiennictwo	42

Dotychczas ukazały się następujące numery

PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Glišński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Glišński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie.

Problemy Agrofizyki można nabyć w Księgarni ORPAN - Pałac Kultury i Nauki, 00-901 Warszawa.