problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI

Ossolineum zeszyt 44 rok 1984

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

PROBLEMY AGROFIZYKI 44

JAN GLIŃSKI, WITOLD STĘPNIEWSKI

PROCESY BIOLOGICZNE I CHEMICZNE W GLEBIE UZALEŻNIONE OD STANU NATLENIENIA

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN
BIBLIOTEKA
w Lublinie

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK
1984

Komitet redakcyjny
prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)
prof. dr IGNACY DECHNIK, doc. dr BOGUSŁAW SZOT

Okładkę projektował Zygmunt Ziemka

Redaktor Wydawnictwa Lidia Kwiecień
Redaktor techniczny Bożena Pojasek

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1984
Printed in Poland

PL ISSN 0137-6586
ISBN 83-04-01909-4

SPIS TREŚCI

Wstęp 3
Liczebność populacji mikroorganizmów, respiracja i aktywność enzymatyczna gleby 3
Potencjał redoks i aktywność elektronów w glebie 5
Odczyn gleby 13
Przewodnictwo właściwe i siła jonowa gleby 15
Przemiany azotu 16
Denitryfikacja 16
Nitryfikacja 18
Wiązanie azotu 19
Amonifikacja 20
Przemiany manganu 20
Przemiany żelaza 24
Przemiany siarki 30
Rozpuszczalność fosforu 31
Rozpuszczalność innych pierwiastków 32
Przemiany wodoru 32
Powstawanie charakterystycznych związków organicznych 33
Gazy 33
Inne substancje organiczne 34
Aeracja gleb a procesy glebotwórcze 34
Gleby hydromorficzne 34
Gleby zalewane pól ryżowych (Paddy soils) 36
Podsumowanie 38
Piśmiennictwo 39

WSTĘP

Powietrze glebowe, a w szczególności tlen jako najważniejszy jego składnik, wywiera istotny wpływ na przemiany biologiczne i chemiczne zachodzące w glebie. W warunkach beztlenowych, wywołanych np. nadmiernym uwilgotnieniem gleby, zachodzą zmiany w populacji mikroorganizmów, które wywołują zmiany respiracji, aktywności enzymatycznej i potencjału oksydoredukcyjnego gleby. Niedobór tlenu w glebie wpływa również na odczyn glebowy oraz na przemiany wielu jej składników, zarówno nieorganicznych jak i organicznych, prowadzące do powstawania charakterystycznych cech morfologicznych w profilu glebowym.

W opracowaniu poruszane są wszystkie te zagadnienia, z wyjątkiem przemian redoks substancji organicznej i minerałów glebowych.

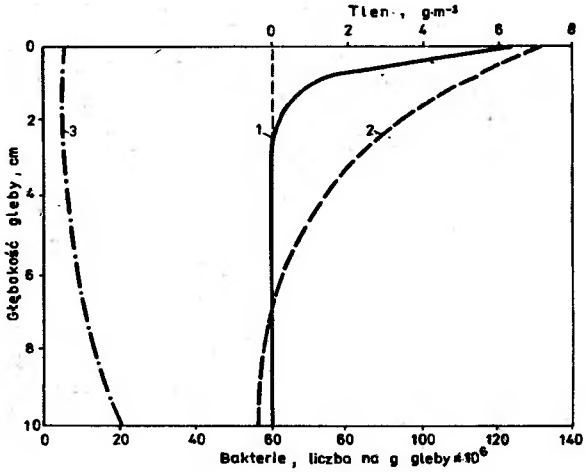
Praca jest trzecią z cyklu poświęconego natlenieniu gleb. W dwóch poprzednich omówiono pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla /52/ oraz skład powietrza glebowego i transport gazów w środowisku glebowym /150/.

LICZEBNOŚĆ POPULACJI MIKROORGANIZMÓW, RESPIRACJA I AKTYWNOŚĆ ENZYMATYCZNA GLEBY

Obniżeniu się zawartości tlenu w glebie towarzyszy zmniejszenie jego poboru, co było omówione w poprzedniej pracy /52/. Równocześnie następuje zmiana stosunku mikroorganizmów tlenowych do beztlenowych na korzyść tych drugich /77/ (patrz rys. 1).

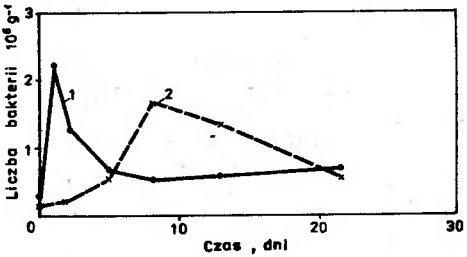
Bezpośrednio po zalaniu gleby wodą liczba tlenowców i fakultatywnych beztlenowców wzrasta, osiąga maksimum po upływie 1-2 dni i następnie szybko maleje /112/. Pokazuje to przykładowo rysunek 2.

Równocześnie liczba beztlenowców wzrasta, osiągając maksimum po upływie 5-8 dni od zalania, po czym powoli maleje. Tak więc gleba normalnie zasiedlona przez bakterie tlenowe, promieniowce i grzyby zostaje w przeciągu kilku dni zalania zdominowana przez bakterie beztlenowe i glony. Te ostatnie dzięki swej zdolności asymilowania dwutlenku



Rys. 1. Rozkład stężenia tlenu w wodzie glebowej (1) oraz liczebność bakterii tlenowych (2) i beztlenowych (3) w profilu gleby zalanej (na podstawie danych Patrick'a i Mikkelsena /112/)

węgla i wydzielania tlenu powodują, że stagnująca na powierzchni gleby woda może zawierać więcej tlenu niż wynikałoby to z rozpuszczalności powietrza atmosferycznego w wodzie. Spośród wielu glonów występujących w glebach zalanych szczególne znaczenie mają sinice, zdolne do wiązania cząsteczkowego azotu.



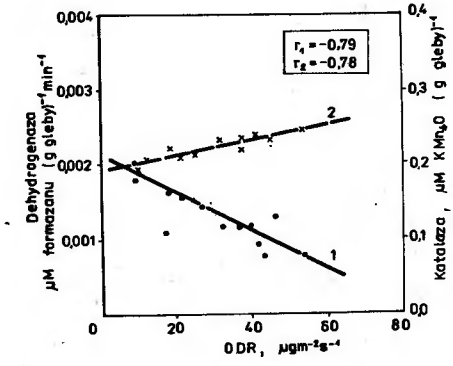
Rys. 2. Zmiany populacji mikroorganizmów glebowych w glebie z pola ryżowego inkubowanej w warunkach zalania w temp. 35°C (wg Takai i współaut. /153/, zmienione).
1 – bakterie tlenowe; 2 – bakterie beztlenowe

Zmianom aktywności poszczególnych grup mikrobów glebowych towarzyszą zmiany aktywności enzymatycznej gleby, które były stosunkowo mało badane. W dostępnej literaturze /20, 49, 132, 155/ autorzy zajmowali się głównie dehydrogenazą, ale wyniki badań są rozbieżne i nie prowadzą do jednoznacznych wniosków.

I tak Tate /155/ obserwował obniżanie się aktywności dehydrogenazy w ciągu pierw-

szych pięciu dni zalania gleby wodą, po czym następował wzrost tej aktywności aż do momentu wyschnięcia gleby. Jednocześnie Černa /20/ stwierdził 2,5-krotny wzrost aktywności dehydrogenazy w glebie wypełnionej wodą do pełnej pojemności wodnej.

Dane dotyczące aktywności dehydrogenazy i katalazy odniesionej do dostępności tlenu glebowego, wyrażonej wskaźnikiem ODR, zostały przedstawione przez Glińskiego i współaut. /49/. Dane te (rys. 3) wskazują, że aktywność dehydrogenazy maleje, a aktywność katalazy wzrasta ze wzrostem ODR w całym uzyskanym zakresie wartości ODR od 10 do 60 $\mu g\ m^{-2} s^{-1}$.



Rys. 3. Aktywność dehydrogenazowa (1) i katalazowa (2) gleby brunatnej gliniastej w zależności od ODR (na podstawie danych Glińskiego i współaut. /49/)

POTENCJAŁ REDOKS I AKTYWNOŚĆ ELEKTRONÓW W GLEBIE

W glebie, podobnie jak w organizmach żywych, zachodzą liczne procesy oksydoredukcyjne, tj. reakcje związane z przenoszeniem elektronów. Źródłem elektronów w glebie jest substancja organiczna, natomiast ich akceptorami są utlenione związki nieorganiczne. Reakcje zachodzą w obecności enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy.

Siłą napędową dowolnej reakcji chemicznej jest tendencja do obniżania się energii swobodnej układu, dopóki (co ma miejsce w stanie równowagi) suma energii swobodnej produktów nie zrówna się z sumą energii swobodnej pozostałych substratów. Dla odwracalnej reakcji redoks ta siła napędowa może być wyrażona w jednostkach energii (dżule) lub potencjału (wolty).

Zmiana energii swobodnej ΔG dla odwracalnej reakcji:

$$Ox + ne + mH^+ \rightleftharpoons Red, \qquad (1)$$

dana jest wyrażeniem:

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln \frac{[Red]}{[Ox]} - mRT \ln [H^+], \qquad (2)$$

gdzie: $[Ox]$ i $[Red]$ oznaczają odpowiednio aktywność formy utlenionej i zredukowanej; ΔG_o oznacza zmianę energii swobodnej kiedy $[Ox] = [Red]$ i $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}; R jest uniwersalną stałą gazową, a T - temperaturą absolutną.

Można to wyrazić również w jednostkach potencjału przy użyciu zależności $\Delta G = -nFE$, a mianowicie:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{m}{n} \frac{RT}{F} \ln [H^+], \tag{3}$$

gdzie: E - siła elektromotoryczna reakcji w woltach; E_o - potencjał reakcji, kiedy $[Ox] = [Red]$ i $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}; F - stała Faraday'a.

Jeśli E wyrażane jest względem standardowej elektrody wodorowej, wówczas oznacza się je symbolem Eh, a równanie (3) przyjmuje postać:

$$Eh = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{m}{n} \frac{RT}{F} \ln [H^+] \tag{4}$$

lub:

$$Eh = E_o + \frac{2{,}303\ RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} - \frac{2{,}303\ RT}{F} \frac{m}{n} pH, \tag{5}$$

która jest znana jako równanie Nernsta.

Zależność ta może być również opisana przy użyciu wartości pe, zdefiniowanej jako ujemny logarytm z aktywności elektronów (wyrażonej w molach na dm^3) /69, 116, 152/. Zatem:

$$pe = -\log [e]. \tag{6}$$

Traktując elektrony jako normalne substraty w równaniu (1) możemy wyrazić stałą równowagi tej reakcji K następująco:

$$K = \frac{[Red]}{[Ox]\ [e]^n\ [H^+]^m}. \tag{7}$$

Łącząc równania (6) i (7) otrzymujemy:

$$pe = \frac{1}{n} \log K + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} - \frac{m}{n} pH, \tag{8}$$

Oznaczając $(1/n) \log K$ jako pe_o, będące ujemnym logarytmem aktywności elektronów, gdy $[Ox] = [Red]$ i $pH = 0$, otrzymujemy:

$$pe = pe_o + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} - \frac{m}{n} pH. \tag{9}$$

Porównanie równań (9) i (5) wykazuje, że:

$$pe = \frac{Eh \cdot F}{2{,}303\ RT}, \tag{10}$$

i

$$pe_o = \frac{E_o \cdot F}{2{,}303\ RT}. \tag{11}$$

Czynnik (2,303 RT)/F wynosi 0,0591 V dla temp. 25°C, dla której:

$$pe = \frac{Eh}{0{,}059}. \tag{12}$$

Tak więc opisy układu redoks w kategoriach potencjału redoks (równ. (5)) i pe (równ. (9)) są sobie równoważne dzięki zależnościom (10-12). W niniejszym opracowaniu potencjał redoks, jako wartość pochodząca bezpośrednio z pomiarów, będzie preferowany.

Równania (5) i (9) mówią, że wysokie wartości Eh lub pe związane są wyższymi aktywnościami form utlenionych, podczas gdy niskie wartości Eh i pe charakteryzują warunki zredukowane. Równania te dotyczą pojedynczych par redoks, z których każda charakteryzuje się odpowiednią dla niej wartością E_o lub pe_o. Wartości Eh i pe przy $[Ox] = [Red]$ i pH = 7 oznaczane są odpowiednio jako E_o^7 i pe_o^7.

Przykłady ważniejszych układów redoks, mogących występować w glebie, wraz z ich wartościami E_o, E_o^7, pe i pe_o^7 (za Ponnamperumą /116/ zestawiono poniżej. (Uwaga: ciśnienie gazów P_{O_2} i P_{CO_2} wyrażone jest w kPa i wskutek tego wyraz wolny w równaniach (14) i (24) stanowiący wartość Eh przy ciśnieniu parcjalnym równym 1 kPa i pH = 0, nie jest równy wartości E_o odpowiadającej ciśnieniu 100 kPa).

Reakcje i równania na Eh	E_o[V]	E_o^7[V]	pe_o	pe_o^7	
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229	0,812	20,80	13,80	(13)
$Eh = 1{,}259 + 0{,}0148 \log P_{O_2} - 0{,}0591\ pH$					(14)
$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$	0,834	0,420	14,11	7,11	(15)
$Eh = 0{,}834 + 0{,}0295 \log \frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} - 0{,}0591\ pH$					(16)

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O \qquad 1{,}229 \quad 0{,}401 \quad 20{,}80 \quad 6{,}80 \qquad (17)$$

$$Eh = 1{,}229 - 0{,}0295 \log \left[Mn^{++}\right] - 0{,}118\ pH \qquad (18)$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \rightleftharpoons Fe^{++} + 3H_2O \qquad 1{,}057 \quad -0{,}185 \quad 17{,}87 \quad -3{,}13 \qquad (19)$$

$$Eh = 1{,}057 - 0{,}059 \log \left[Fe^{++}\right] - 0{,}177\ pH \qquad (20)$$

$$SO_4^{--} + 10\,H^+ + 8e \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O \qquad 0{,}303 \quad -0{,}214 \quad 5{,}12 \quad -3{,}63 \qquad (21)$$

$$Eh = 0{,}303 + 0{,}0074 \log \frac{\left[SO_4^{--}\right]}{\left[H_2S\right]} - 0{,}0739\ pH \qquad (22)$$

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad 0{,}000 \quad -0{,}414 \quad 0{,}00 \quad -7{,}00 \qquad (23)$$

$$Eh = 0{,}059 - 0{,}0295 \log P_{H_2} - 0{,}059\ pH \qquad (24)$$

Jak widać z równań (13-23), w roztworze glebowym może występować równocześnie wiele układów redoks, a wytworzony przez nie potencjał nosi nazwę "potencjału mieszanego" /9/. Zależność tego "potencjału mieszanego" od aktywności poszczególnych składników układu redoks nie została ustalona.

Zakres zmian Eh w glebie wynosi od 800 do minus 400 mV, odpowiadający mu zakres zmian pe od 14 do minus 7. Górne wartości Eh i pe odpowiadają stanowi równowagi roztworu glebowego z tlenem atmosferycznym (równanie (14)), podczas gdy najniższe wartości - równowadze z gazowym wodorem pod ciśnieniem atmosferycznym (równ. (24)).

Należy wspomnieć, że w przeszłości stosowano też inny wskaźnik stanu oksydoredukcyjnego układu zwany rH. Wskaźnik ten był pomyślany tak, aby ujmował łącznie wartość Eh i pH. Był on zdefiniowany jako ujemny logarytm hipotetycznego ciśnienia wodoru (w atm.) odpowiadającego danym wartościom Eh i pH:

$$rH = \frac{Eh}{0{,}029} + 2pH \qquad (25)$$

lub

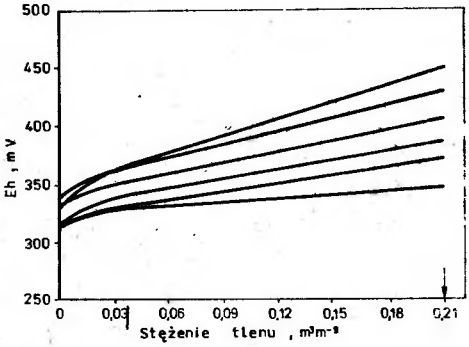
$$rH = 2pe + 2pH. \quad (26)$$

Później uświadomiono sobie, że w przypadku, kiedy forma utleniona lub zredukowana ma charakter zasadowy lub kwasowy, układ nie przypomina już prostej elektrody wodorowej, a we wzorze należałoby uwzględnić odpowiednie stałe dysocjacji /69/. Wskutek tego koncepcja rH została zarzucona przez jej twórcę /24/, chociaż była ona używana nadal błędnie przez niektórych autorów.

W trakcie redukcji gleby obserwuje się spadek jej potencjału redoks, którego wartość jest uzależniona od kolejnych układów redoks dominujących pod względem stężenia.

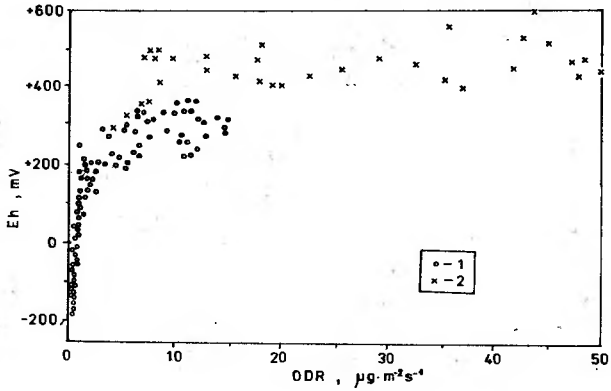
Potencjał redoks w "normalnie uwilgotnionej", nie zalanej glebie uzależniony jest od stężenia tlenu. Pokazano to na rysunku 4. Widać, że Eh maleje wyraźnie przy stężeniach tlenu poniżej 0,05 m^3m^{-3}. Zakres zmian Eh związanych bezpośrednio ze stężeniem tlenu nie przekracza 150 mV i nawet przy zerowym stężeniu tlenu Eh wynosi około 300 mV /38, 62, 158/.

Należy zauważyć, że potencjał redoks układu O_2/H_2O (porównaj równ. (14)) zależy bardziej od pH (59 mV na jednostkę pH) niż od ciśnienia parcjalnego tlenu (15 mV na dziesięciokrotną zmianę ciśnienia parcjalnego tlenu). Przebieg krzywych na rysunku 4 również potwierdza, że są to "potencjały mieszane", gdyż nie spełniają równania Nernsta. Równanie (14) przewiduje bowiem, że przy pH 7 i ciśnieniu parcjalnym tlenu 20 kPa do 0,2 kPa wartości Eh winny być w granicach od 865 do 820 mV, tj. znacznie powyżej wartości przedstawionych na rysunku 4. Również nachylenie krzywych jest inne od teoretycznego i jest różne dla poszczególnych gleb.



Rys. 4. Potencjał redoks 6 różnych gleb o ciśnieniu ssącym 33 kPa w zależności od stężenia tlenu w powietrzu glebowym (według Turnera i Patricka /158/, zmienione)

Zależność Eh od ODR jest podobna do zależności Eh od stężenia tlenu, co przedstawiono na rysunku 5. Potencjał redoks lessowej gleby uprawnej, inkubowanej w laboratorium przez 8 dni przy stężeniach tle-



Rys. 5. Potencjał redoks w funkcji ODR
1 – w glebie torfowej ze Szkocji (wyniki pomiarów polowych wg Armstronga /4/); 2 – w glebie brunatnej lessowej (poziom Ap) inkubowanej przy ciśnieniu ssącym 10 kPa w ciągu 8 dni w temp. 20°C przy stężeniach tlenu zróżnicowanych w granicach od 0,00 do 0,21 m^3m^{-3} (według Glińskiego i współaut. /53/)

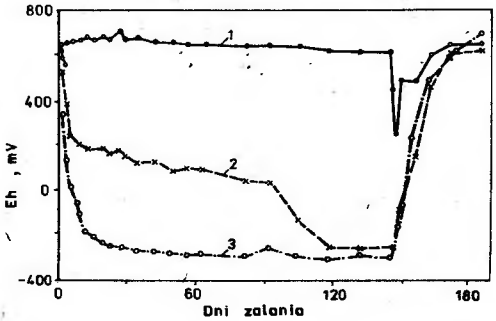
nu od 0,00 do 0,21 m^3m^{-3}, zmieniał się w granicach od 300 do 600 mV dla całego przedziału ODR. Jednakże w glebie torfowej, podlegającej długotrwałym procesom redukcji w warunkach polowych, wartości Eh były dużo niższe i dochodziły do minus 200 mV przy najniższych wartościach ODR.

W warunkach zalania gleby wodą wyczerpanie się tlenu następuje w ciągu kilku godzin, a dalszy spadek Eh poniżej 300 mV spowodowany jest redukcją gleby i kolejnym włączaniem się innych niż układ O_2/H_2O układów redoks. Wykazano, że redukcja gleby jest procesem mikrobiologicznym i nie zachodzi w glebie wysterylizowanej. Należy podkreślić, że w przypadku całkowitego zalania wodą gleby powietrznie suchej spadek Eh jest wyjątkowo szybki i jego wartość może osiągnąć minus 400 mV w przeciągu jednego dnia /172/.

Jak pokazuje rysunek 6, zalanie gleby wodą powoduje stopniowy spadek poncjału redoks aż do osiągnięcia pewnego dość stabilnego poziomu. Prędkość tego spadku i minimalna wartość Eh zależą od intensywności procesu redukcji, uwarunkowanej temperaturą i ilością łatwo rozkładalnego substratu organicznego, oraz od ilości bioredukowalnych

utlenionych związków organicznych, będących akceptorami elektronów (azotany, związki manganu trój- i czterowartościowego, tlenki żelazowe).

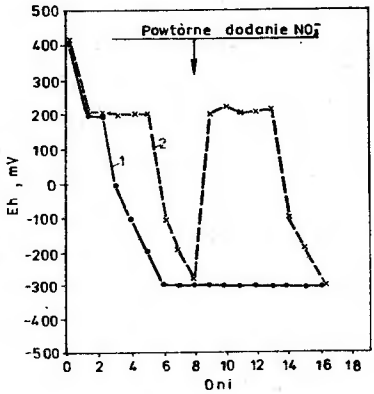
I tak, wniesienie do gleby łatwo rozkładalnego materiału organicznego, a także podwyższenie temperatury przyspieszają prędkość procesu redukcji i tym samym obniżania się potencjału redoks gleby. Jednocześnie obecność utlenionych form nieorganicznych ulegających redukcji biologicznej utrzymuje potencjał redoks na pewnym stałym poziomie, wynoszącym np. w przypadku azotanów ok. od 100 do 200 mV (porównaj rys. 7). Dalszy spadek potencjału redoks następuje dopiero po wyczerpaniu tych związków /5, 18/.



Rys. 6. Wpływ zalania i dodatku substancji organicznej na potencjał redoks gleby ilastej (według Willetta /163/, zmienione)
1 - kontrola; 2 - gleba zalana; 3 - zalew plus dodatek substancji organicznej)

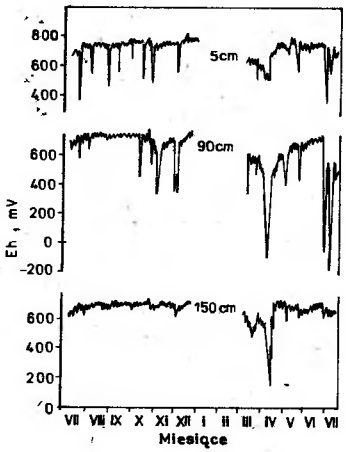
Kiedy gleba uprzednio zalana wodą ulega osuszeniu i tym samym natlenieniu, wówczas bez względu na jej poprzedni stopień zredukowania obserwuje się szybki wzrost potencjału redoks do wartości odpowiadającej sytuacji przed zalaniem wodą /86, 114, 127/.

W warunkach polowych potencjał redoks ulega dynamicznym zmianom, które są uzależnione od wszystkich czynników wpływających na ten potencjał bezpośrednio lub pośrednio, a mianowicie: wilgotność, aktywność respiracyjna, temperatura i porowatość powietrzna gleby.

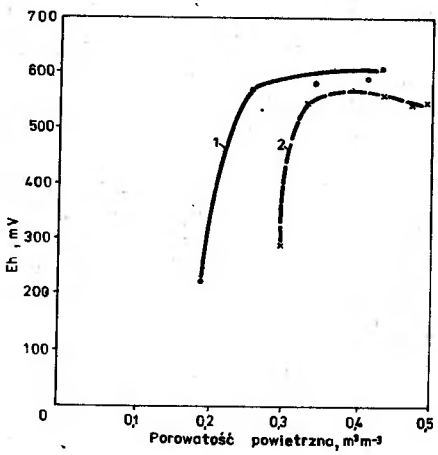


Rys. 7. Zmiany potencjału redoks gleby ilastej (poziom Ap) po wysyceniu jej wodą (według Baileya i Beauchampa /5/, zmienione)
1 - gleba kontrolna; 2 - gleba z dodatkiem azotanów

Przykład zmian w glebie nawadnianej ściekami po przeróbce ziemniaków przedstawia rysunek 8. Można zauważyć, że w przypadku nawadniania powierzchniowego zakres zmian Eh jest największy właśnie w wierzchniej warstwie gleby.



Rys. 8. Potencjał redoks w glebie gliniastej w warunkach polowych, nawadnianej ściekami z zakładu przetwarzającego ziemniaki, przy dawce rocznej ścieku wynoszącej 210 cm (według Smitha i współaut. /144/, zmienione)



Rys. 9. Potencjał redoks w funkcji porowatości powietrznej w glebie gliniastej (krzywa 1) i w jej frakcji agregatów 2-3 mm (krzywa 2) (według Grable'a i Siemera /62/, zmienione)

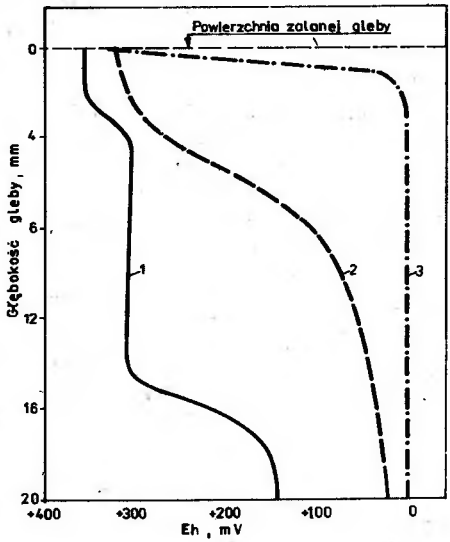
Przykład zależności Eh od porowatości powietrznej gleby przedstawiono na rysunku 9. Gwałtowny spadek Eh obserwuje się przy pewnej krytycznej wartości porowatości powietrznej, przy której pory wypełnione powietrzem tracą ciągłość. Ta krytyczna wartość porowatości powietrznej zależy od struktury gleby i jest wyższa dla agregatów niż dla gleby niezagregowanej.

W przypadku długotrwałego zalania gleby wodą duże gradienty Eh występują na bardzo małych głębokościach, co przedstawiono na rysunku 10. Jak widać, głębokość natlenienia, odpowiadająca Eh powyżej 300 mV, wynosi od 14 mm dla gleby kontrolnej do poniżej 1 mm dla gleby z dodatkiem 3% słomy ryżowej. Należy podkreślić, że gleby pól ryżowych wykazują podwyższenie wartości Eh w strefie korzeni, co związane jest z transportem tlenu do gleby poprzez korzenie /175/.

Celem porównania wartości Eh różnych gleb często sprowadza się je do wspólnej wartości pH (zazwyczaj do pH 7) w sposób następujący:

$$Eh_7 = Eh - 0{,}059\ (7 - pH) \qquad (27)$$

Ten sposób korygowania wartości Eh oparty jest na milczącym założeniu, że zmiana potencjału na jednostkę pH wynosi stale 59 mV, co jest nie zawsze prawdziwe (porównaj równania (18), (20) i (22)). Te zastrzeżenia od



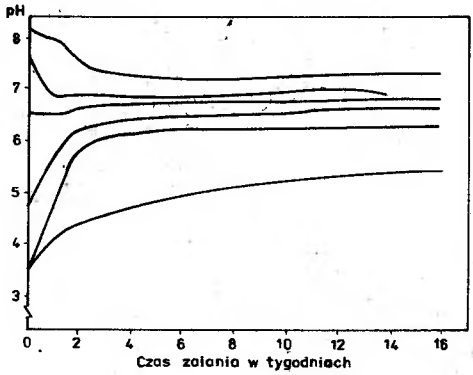
Rys. 10. Rozkład potencjału redoks w glebie z pola ryżowego o składzie mechanicznym gliny pylastej, po upływie 3 tygodni od zalania jej 7,6 cm warstwą wody (według Englera i Patricka /40/, zmienione)
1 - gleba kontrolna; 2 - gleba z dodatkiem 0,5% i 3 - gleba z dodatkiem 3% drobno zmielonej słomy ryżowej

strony teoretycznej zostały potwierdzone przez wyniki uzyskane eksperymentalnie przez Jugsuijnda i Patricka /76/ oraz Moraghana i Patricka /90/, którzy obserwowali w glebach zredukowanych w kontrolowanych warunkach pH różnice Eh przekraczające 120 mV na jednostkę pH.

ODCZYN GLEBY

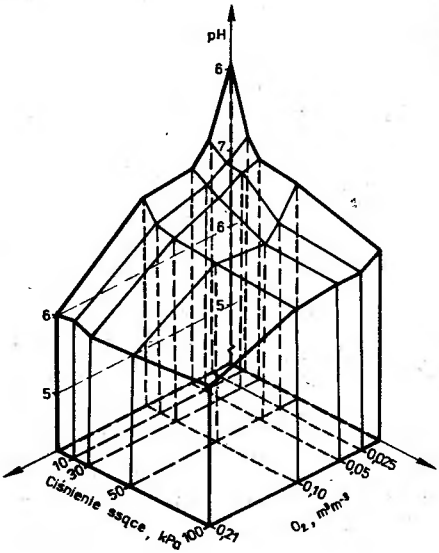
Procesom redukcji gleby towarzyszą zmiany jej odczynu w kierunku zobojętnienia. Innymi słowy, pH gleb kwaśnych wzrasta, a alkalicznych maleje, stabilizując się po upływie kilku tygodni na poziomie 6-7,5. Zostało to potwierdzone zarówno w warunkach zalania gleby wodą /119/, co przedstawiono na rysunku 11, jak też w warunkach inkubacji przy zróżnicowanej zawartości tlenu /48/, co pokazuje rysunek 12.

Zmiany pH gleby w ciągu 30 dni inkubacji w warunkach zalania w funkcji początkowej wartości pH (w stanie natlenionym) przedstawione są na rysunku 13. Zmiany te, jak widać, nie przekraczają na ogół 2 jed-



nostek pH. Niektórzy autorzy /112, 116/ obserwowali również większe zmiany pH, wynoszące do 3 jednostek, wywołane procesami redoks w glebie (porównaj rys. 11).

Wzrost pH gleb kwaśnych po zalaniu wodą tłumaczy się pobieraniem jonów wodorowych w większości reakcji redoks zachodzących w glebie (porównaj równ. (15), (17), (19), (21)). Obniżanie się pH gleb alkalicznych wiąże się z akumulacją dwutlenku węgla w warunkach beztlenowych /116/.



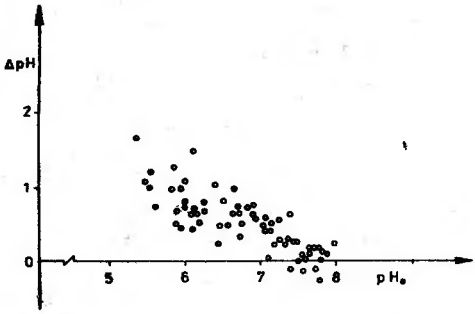
Rys. 11. Zmiany pH różnych gleb po ich zalaniu wodą (na podstawie danych Ponnamperumy /116/ oraz Ponnamperumy i współaut. /119/.

Rys. 12. pH gleby brunatnej lessowej (mierzone in situ przez umieszczenie bańki elektrody szkianej bezpośrednio w glebie) po 3 tygodniach inkubacji w temperaturze 20°C przy ustalonych wartościach ciśnienia ssącego gleby i stężenia tlenu w powietrzu glebowym (według Stępniewskiej /148/)

Stwierdzono, że po upływie dłuższego czasu zalania gleby wodą pH gleby uzależnione jest od ciśnienia parcjalnego CO_2. Dla różnych gleb po 15 tygodniach zalania zależność ta wynosiła /119/:

$$pH = 7{,}17 - 0{,}36 \log P_{CO_2}. \qquad (28)$$

gdzie P_{CO_2} wyrażone jest w kPa. pH tych gleb jest bardzo wrażliwe na P_{CO_2}, a usunięcie CO_2 może podwyższyć pH do 2 jednostek /116/.



Rys. 13. Zmiany pH mierzone in situ (ΔpH = pH końcowe - pH początkowe) jako funkcja początkowej wartości pH (pH_o) dla 66 różnych gleb po 30 dniach ich zalania wodą, w temperaturze 20°C (według niepublikowanych materiałów Z. Stępniewskiej)

Dla poszczególnych gleb stwierdzono następujące zależności /117/:

$$pH = 7{,}28 - 0{,}58 \log P_{CO_2} \text{ (gleby żelaziste)}, \quad (29)$$

$$pH = 7{,}33 - 0{,}66 \log P_{CO_2} \text{ (gleby węglanowe)}, \quad (30)$$

$$pH = 9{,}85 + \log(\text{alkaliczności}) - \log P_{CO_2} \text{ (gleby zasolone)}, \quad (31)$$

gdzie P_{CO_2} jest zawsze w kPa.

PRZEWODNICTWO WŁAŚCIWE I SIŁA JONOWA GLEBY

Zalanie gleby wodą powoduje wzrost stężenia jonów w roztworze glebowym w okresie pierwszych kilku tygodni, po czym następuje stopniowy spadek. Towarzyszą temu równoległe zmiany przewodnictwa właściwego i siły jonowej roztworu glebowego /112, 116/.

Stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy przewodnictwem właściwym roztworu glebowego a jego siłą jonową. W temperaturze 25°C wartość siły jonowej, wyrażonej w molach na dm^3, jest liczbowo równa przewodnictwu właściwemu, wyrażonemu w mmho na cm pomnożonemu przez 16 /120/. Zależność ta jest słuszna w zakresie wartości siły jonowej do 0,05 mola dm^{-3}.

Początkowy wzrost przewodnictwa właściwego następuje wskutek uwalniania się jonów Mn^{++} i Fe^{++}, akumulacji jonów NH_4^+, HCO_3^-, $RCOO^-$ i usuwania Ca^{++} z kompleksu wymiennego gleby przez Fe^{++}. Ponadto w glebach węglanowych może zachodzić rozpuszczanie węglanów w obecności CO_2 i kwasów organicznych.

Występujący z kolei późniejszy spadek przewodnictwa właściwego i tym samym siły jonowej tłumaczy się wtórnym wytrącaniem się Fe^{++} i Mn^{++} w postaci $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ i $MnCO_3$.

Maksymalna wartość przewodnictwa właściwego w większości zalanych gleb mieści się w granicach 2-4 mmho cm^{-1}. Wartość 4 mmho cm^{-1} jest według Ponnamperumy /116/ krytyczna dla wzrostu ryżu. Ta i wyższe wartości przewodnictwa spotykane są w glebach zasolonych, bogatych w substancję organiczną, oraz w kwaśnych glebach siarczanowych.

PRZEMIANY AZOTU

Większość procesów związanych z azotem glebowym jest uzależniona od stanu natlenienia gleby. Są to: denitryfikacja, nitryfikacja, procesy mikrobiologicznego wiązania azotu atmosferycznego i amonifikacja.

Denitryfikacja

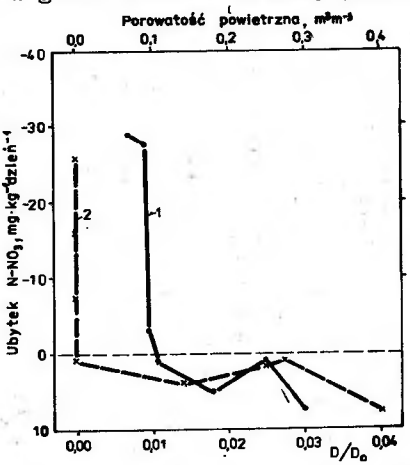
W stanie zalania lub bliskim wysycenia gleby wodą zawartość azotanów w niej szybko maleje w czasie /115, 157/. Zjawisko to spowodowane jest redukcją azotanów. Według Fewsona i Nicholasa /43/ można wyróżnić dwa typy redukcji azotanów. Pierwszym z nich jest asymilacja azotanów, podczas której jon NO_3^- jest redukowany do NH_4^+ z równoczesnym wbudowaniem do komórki mikroorganizmu, a drugim jest dysymilacja lub oddychanie azotanowe. W drugim przypadku jon NO_3^- jest końcowym akceptorem elektronów w warunkach niedoboru tlenu. W tym przypadku produkty redukcji takie, jak NO_2^-, N_2O, N_2 i NH_4^+, są wydalane z komórek mikroorganizmów.

Szczególny rodzaj oddychania azotanowego, w którym produkty końcowe są gazami (N_2O, N_2, NO), nosi nazwę denitryfikacji. Proces ten jest przeprowadzany przez wiele grup mikroorganizmów, głównie przez heterotrofowe bakterie, takie jak /84, 142/: Pseudomonas, Achromobacter, Bacillus, Chromobacterium, Mycoplana, Serratio, Vibrio, i przez niektóre bakterie autotroficzne, jak: chemoautotroficzny Thiobacillus denitrificans utleniający związki siarki i Micrococcus denitrificans utleniający wodór, jak również przez niektóre grzyby (np. Fusarium oxysporum, Fusarium solani /10/) i symbiotyczne Rhizobia /73, 176/.

Denitryfikacja jest procesem ściśle beztlenowym, a jej pojawienie się w glebie świadczy, że przynajmniej część objętości gleby pozbawiona jest tlenu. Proces ten można obserwować w glebie w obecności pewnych ilości tlenu, co wynika z pojawiania się mikroobszarów beztlenowych wewnątrz agregatów lub brył glebowych.

Intensywność denitryfikacji, wysoka w glebie nasyconej wodą, gwałtownie zmniejsza się w stosunkowo wąskim przedziale zmian porowatości powietrznej gleby, w związku z pojawieniem się ciągłych porów wypełnionych powietrzem i dostępnych dla wymiany gazów (rys. 14). Przy większej zawartości powietrza w glebie zachodzi odwrotny proces, tj. nitryfikacja.

Według Patricka /107/ redukcja azotanów zachodzi przy wartości potencjału redoks w granicach od 300 do 200 mV. Podczas tego procesu prędkość obniżania się potencjału redoks związana jest z prędkością zaniku azotanów /115/. Kiedy azotany lub azotyny są obecne w glebie, jej potencjał redoks utrzymuje się na poziomie 100–200 mV. Intensywność denitryfikacji zależy od pH i temperatury /6, 45, 116, 159/.



Rys. 14. Prędkość redukcji azotanów w zależności od porowatości powietrznej (krzywa 1) i względnego współczynnika dyfuzji tlenu D/D_0 (krzywa 2) w glebie z Crevasse o składzie mechanicznym piasku gliniastego (na podstawie danych Pilota i Patricka /115/)

Według Ponnamperumy /116/ w doświadczeniach krótkotrwałych (od kilku godzin do kilku dni) prędkość denitryfikacji wzrasta z temperaturą aż do 60°C. Jednakże w okresach około 2 tygodni ogólna prędkość prawie nie zmienia się w przedziale temperatur 15–40°C. Denitryfikacja azotanów ustaje w temperaturze około 5°C, podczas gdy denitryfikacja azotynów nadal zachodzi. Jak wykazał Ponnamperuma /117/, prędkość denitryfikacji zależy liniowo (reakcja pierwszego rzędu) od stężenia azotanów i jest mniejsza w glebach kwaśnych niż w obojętnych.

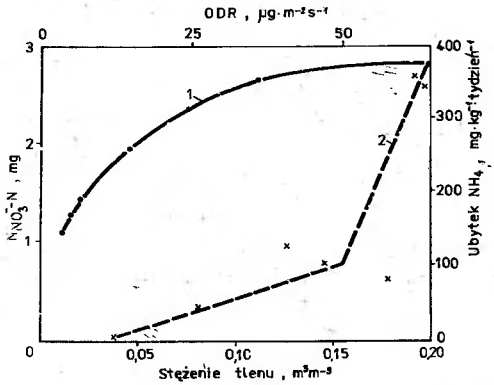
Denitryfikacja glebowa stanowi przedmiot wielkiego zainteresowania w związku ze stratami nawozów azotowych, spowodowanymi ulatnianiem się gazowych form azotu z gleby. Dlatego też dużo uwagi poświęcono zawartości N_2O w powietrzu glebowym i jego ulatnianiu się do atmosfery /19, 35, 36, 46, 130, 131, 134/. Straty azotu w postaci N_2O mogą wynosić do 1,2 kg N ha^{-1} $doba^{-1}$ /19, 36, 44, 134/.

Bardziej wnikliwe zrozumienie uwarunkowań strat azotu glebowego na skutek denitryfikacji możliwe jest dzięki zastosowaniu metody acety-

lenowej /135/. Ostatnio stwierdzono bowiem, że obecność acetylenu w powietrzu glebowym w stężeniach od 0,001 do 0,05 m^3m^{-3} blokuje całkowicie nityfikację oraz mikrobiologiczną przemianę N_2O w gazowy N_2, bez wpływu na prędkość redukcji azotanów do N_2O. W ten sposób cała ilość azotu ulegającego denityfikacji może być oznaczona w postaci N_2O /7, 134, 174/.

Nitryfikacja

Procesem odwrotnym do mikrobiologicznej redukcji azotanów i azotynów jest nitryfikacja, tj. utlenianie mikrobiologiczne amoniaku do azotanów. Nitryfikacja składa się z dwóch etapów. Pierwszy z nich, polegający na przemianie amoniaku do azotynów, powodowany jest przez grupę autotroficznych bakterii zwanych Nitrosomonas. Etap drugi, tj. przemiana azotynów w azotany, przeprowadzany jest przez grupę autotroficznych bakterii zwanych Nitrobacter. Proces nitryfikacji jest także przeprowadzany przez pewne heterotroficzne grzyby, jak: Aspergillus flavus, pewne gatunki Penicillum, a także przez inne bakterie, jak Arthrobacter /65/.



Rys. 15. Ilość azotanów wytworzona podczas 21 dni inkubacji gleby w atmosferze zawierającej różne stężenia tlenu (krzywa 1) (według Amera i Bartholomewa /2/) i maksymalna prędkość nitryfikacji wyznaczona z ilości ubytku jonu amonowego w zależności od ODR (krzywa 2) (według Brandta i współaut. /11/)

Nitryfikacja jest typowym procesem tlenowym, dodatnio skorelowanym ze stężeniem tlenu w powietrzu glebowym i wartością ODR, co przedstawiono na rysunku 15.

Ostatnie badania wykazały, że N_2O może być również wydzielany z gleb dobrze natlenionych w wyniku procesu nitryfikacji /12, 13/.

Należy wspomnieć, że azotyny, stanowiące produkt zarówno nitryfikacji, jak i denityfikacji, ulegają łatwo rozkładowi chemicznemu w glebie z wydzieleniem gazowego N_2O, NO i N_2 /np. 143.

160/. Z tego powodu nie akumulują się one nigdy w glebach i nawet przy całkowitym zalaniu gleby wodą ich stężenie rzadko przekracza 3 mg kg^{-1} /116/. Względny udział procesów chemicznych i mikrobiologicznych w gazowych stratach azotu nie został w pełni określony.

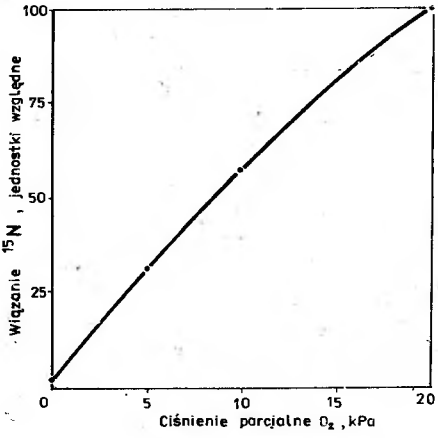
Wiązanie azotu

Istnieją dwie grupy mikroorganizmów zdolnych do wiązania azotu atmosferycznego w glebie: symbiotyczne i niesymbiotyczne (wolno żyjące).

Największe znaczenie z rolniczego punktu widzenia ma wiązanie azotu przez symbiotyczne Rhizobia, żyjące w brodawkach roślin motylkowych.

Do najbardziej znanych niesymbiotycznych bakterii wiążących azot należą: Clostridium, Azotobacter, Beijerinkia, Derxia i Azotomonas. Ponadto zdolność tę posiadają sinice, kilka grup grzybów, niektóre promieniowce i wiele innych bakterii. Wśród mikroorganizmów wiążących azot cząsteczkowy znajdują się zarówno tlenowce, jak i beztlenowce. I tak symbiotyczne Rhizobia oraz niesymbiotyczny Azotobacter, Arthrobacter, Beijerinkia, Derxia, Azotomonas i sinice są tlenowcami, podczas gdy Clostridia są typowymi beztlenowcami.

Wykazano, że niskie stężenie tlenu w rizosferze prowadzi do zmniejszenia wiązania azotu zarówno przez odcięte brodawki /8, 32, 104/, jak i przez nienaruszone korzenie z brodawkami /31, 97/. Przykład zależności wiązania azotu od ciśnienia parcjalnego tlenu przedstawiono dla brodawek soi na rysunku 16.



Rys. 16. Wpływ ciśnienia parcjalnego tlenu na wbudowanie ^{15}N do nienaruszonych brodawek soi znajdujących się w atmosferze $^{15}N_2$ o ciśnieniu parcjalnym 10 kPa, zawierającej He jako gaz uzupełniający (na podstawie danych Ohyama i Kumazawy /97/)

Ponadto stwierdzono, że po dłuższym czasie może nastąpić adaptacja brodawek soi do zmiennego stężenia tlenu i tym samym uniezależnienie procesu

wiązania azotu od tego stężenia /30/. Wiązanie azotu występuje również w zalanych glebach pól ryżowych dzięki organizmom beztlenowym jak Clostridia, a także dzięki sinicom występującym na samej powierzchni tych gleb /22, 96, 128/.

Według Ponnamperumy /116/ wiązanie azotu w glebach zalanych ulega wzmocnieniu w obecności ryżu, dzięki transportowi wewnętrznemu tlenu i azotu poprzez roślinę do rizosfery. Przyczyną tego zjawiska jest obecność na powierzchni korzeni bakterii tlenowych zdolnych do wiązania wolnego azotu. Jak stwierdzono, bakterie te są mikroaerofilami /161/, dla których optymalne ciśnienie parcjalne tlenu wynosi około 4 kPa /82/.

Amonifikacja

Amonifikacja, będąca procesem uwalniania amoniaku z substancji organicznej, przeprowadzana jest przez szereg mikroorganizmów, z których najważniejszymi są grzyby.

Amonifikacja obejmuje wiele reakcji zarówno utleniania, jak i redukcji /69/. Ponnamperuma /116/ stwierdza, że chociaż amonifikacja w warunkach tlenowych może być szybsza niż w beztlenowych, to ogólna prędkość uwalniania amoniaku jest wyższa w glebach zalanych wodą, dzięki wolniejszemu procesowi jego unieruchamiania.

PRZEMIANY MANGANU

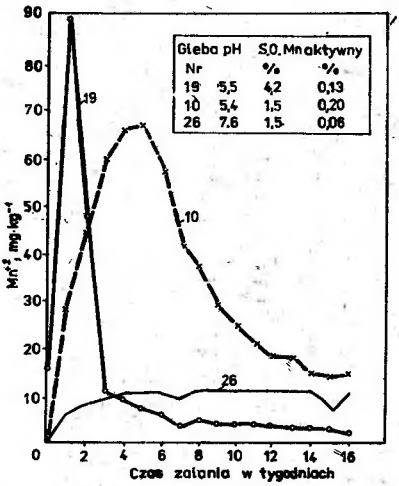
Wyróżnia się 4 formy manganu glebowego: rozpuszczalną w wodzie, wymienną, redukowalną i nieredukowalną /59, 113/. Względny udział tych form zależy od stanu natlenienia gleby.

Badania przemian manganu w glebie, a także żelaza i azotu, przeprowadzano różnymi sposobami. Najczęściej była to inkubacja gleby w warunkach zalania wodą /np. 105, 158/. W niektórych przypadkach zawiesinę glebową inkubowano przy kontrolowanym pH /np. 90/ lub Eh /np. 106, 158/, jak również przy ustalonych obu tych wielkościach /25, 59/. Ostatnio opisano również metodę kontroli Eh w nienaruszonych próbkach glebowych /111/. Inne podejście stanowi inkubacja próbek glebowych w kontrolowanych warunkach wilgotnościowych i tlenowych /148/. Te różnice metodyczne należy mieć na uwadze przy przenoszeniu wniosków z badań laboratoryjnych do warunków polowych.

Po zalaniu gleby wodą ilość manganu rozpuszczalnego w wodzie początkowo wzrasta, osiągając maksimum po upływie jednego do kilku

tygodni i następnie maleje (patrz rys. 17). Według Ponnamperumy /117/ w glebach kwaśnych, zasobnych w mangan i substancję organiczną, stężenie manganu rozpuszczalnego w wodzie wzrasta do wartości 90 mg kg^{-1}, a następnie wykazuje szybki spadek do dość stabilnego poziomu około 10 mg kg^{-1}.

Gleby bogate w mangan, ale ubogie w substancję organiczną, także dają wysokie maksima manganu rozpuszczalnego w wodzie, z tym że występują one później i są bardziej rozmyte. W glebach alkalicznych oraz w glebach ubogich w mangan ilość manganu rozpuszczalnego w wodzie rzadko przekracza 10 mg kg^{-1}.



Rys. 17. Zawartość Mn^{++} rozpuszczalnego w wodzie w trzech glebach zalanych wodą zróżnicowanych pod względem pH, zawartości substancji organicznej S.O. i aktywnego manganu (według Ponnamperumy /117/, zmienione)

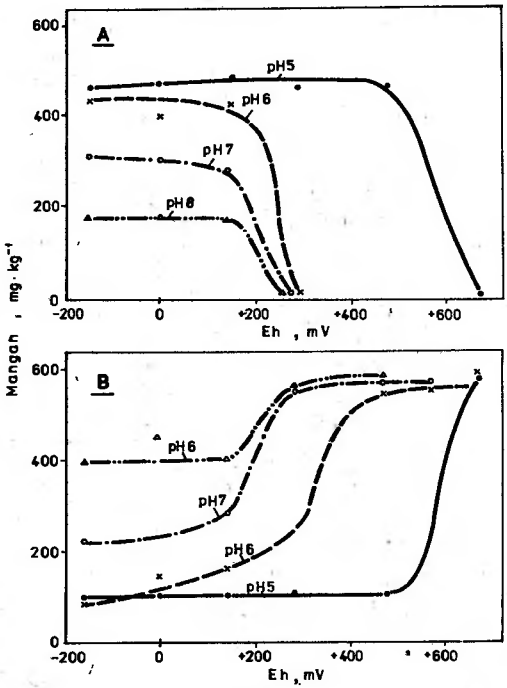
Ponnamperuma /116/ i Ponnamperuma i współaut. /118/ sugerują, że spadek stężenia Mn^{++} w roztworze glebowym, po maksimum jego zawartości, spowodowany jest wytrącaniem $MnCO_3$. W tych warunkach stężenie Mn^{++} w roztworze glebowym spełnia równanie /105, 116/:

$$pH + \frac{1}{2} \log \left[Mn^{++}\right] + \frac{1}{2} \log P_{CO_2} = Q, \qquad (32)$$

gdzie: Q wynosi od 4 do 4,4, podczas gdy teoretyczna wartość dla $MnCO_3$ w równowadze z Mn^{++}, H_2O i CO_2 równa się 4,06 /116/.

Redukcja związków manganu przeprowadzana jest przez heterotroficzne beztlenowce fakultatywne, natomiast ich utlenianie ma charakter wyłącznie chemiczny. Redukcja manganu w glebie zachodzi równocześnie z redukcją azotanów w przedziale Eh od 400 do 200 mV /15, 16, 59, 111, 158/ przy odczynie obojętnym. W środowisku kwaśnym (pH 5) redukcja manganu zachodzi nawet przy Eh +500 mV /59/.

Wykazano, że fakt równoczesnej redukcji azotanów i manganu, obserwowanej normalnie w glebach, nie jest czymś koniecznym. W przypadku szczepów bakterii nie zawierających reduktazy azotanowej azotany nie ulegały redukcji nawet przy skrajnie niskich wartościach Eh,

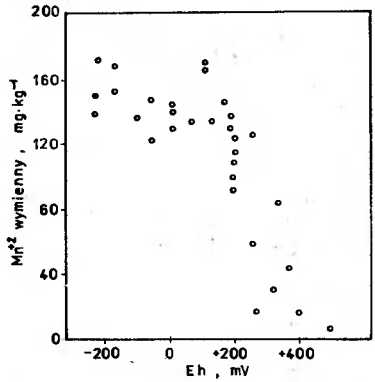


Rys. 18. Podział manganu glebowego, przy różnych kombinacjach Eh i pH, na frakcję rozpuszczalną w wodzie plus wymienną /A/ a frakcję redukowalną /B/ (na podstawie danych Gotoha i Patricka /59/). Zawiesiny glebowe były inkubowane przy ustalonych wartościach Eh i pH przez 2-3 tygodnie

wynoszących -300 mV przy pH 4,7, podczas gdy redukcja manganu zachodziła normalnie /92, 101/.

Zależności pomiędzy frakcją manganu redukowalnego i sumą manganu rozpuszczalnego w wodzie i wymiennego a Eh, przy różnych wartościach pH, przedstawiono na rysunku 18. Przy wartościach potencjału redoks, umożliwiających redukcję manganu, obserwowano ubytek frakcji manganu redukowalnego na korzyść frakcji wymiennej i rozpuszczalnej w wodzie.

Kiedy gleba jest zalana wodą lub pozbawiona tlenu, obserwuje się stopniowy wzrost zawartości Mn^{++} w zakresie Eh pomiędzy 400 i 200 mV /113/ (rys. 19). Przy długotrwałym zalaniu, powodującym całkowity zanik manganu bioredukowalnego, można zaobserwować spadek manganu wymiennego w wyniku jego wytrącania się w postaci węglanów lub siarczków.



Rys. 19. Mangan wymienny (ekstrahowany octanem sodu) w glebie gliniasto-piaszczystej w zależności od jej potencjału redoks (według Patricka i Hendersena /111/, zmienione). Nienaruszone próbki glebowe inkubowano przy zadanych wartościach Eh

Stwierdzono, że w trakcie inkubacji zawiesiny glebowej w kontrolowanych warunkach Eh i pH ilość manganu w roztworze wzrastała w miarę zmniejszania się obu tych parametrów /59/. Zależność ta opisana jest równaniem:

$$Eh = 0{,}061 + 0{,}276\ pMn^{++} - 0{,}158\ pH \qquad (R^2 = 0{,}896) \qquad (33)$$

lub

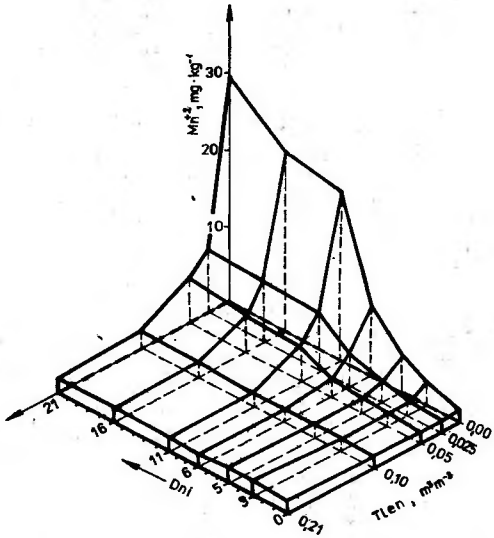
$$pMn^{++} = -0{,}221 + 3{,}623\ Eh + 0{,}512\ pH, \qquad (34)$$

gdzie: $pMn^{++} = -\log\left[Mn^{++}\right]$.

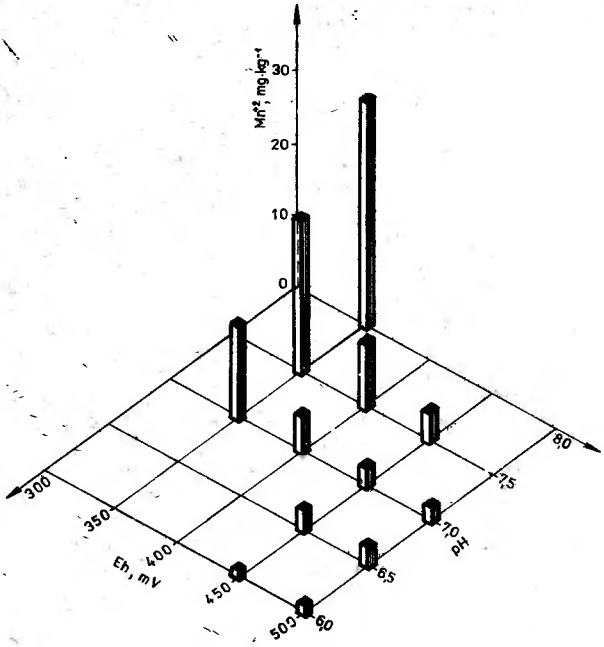
Empiryczne równanie (33) nie odpowiada równaniu Nernsta dla żadnego ze znanych licznych układów redoks manganu /59, 117, 118, 167/.

Inkubacja gleby przy ciśnieniu ssącym 10-100 kPa powoduje wzrost zredukowanego manganu w czasie jedynie przy niskich stężeniach tlenu, co przedstawia przykładowo dla gleby lessowej rysunek 20.

Zależność ilości Mn^{++} od Eh i pH w tej samej glebie przedstawiona jest na rysunku 21. Zmianom Eh od początkowej wartości 500 mV do około 350 mV i zmianom pH z wyjściowej wartości około 6 do około 8, zachodzącym w trakcie inkubacji, towarzyszył wyraźny wzrost ilości manganu zredukowanego przy wartościach Eh poniżej 400 mV.



Rys. 20. Zawartość Mn^{++} (frakcja estrahowana 1-molowym octanem amonu) w glebie lessowej w trakcie 3-tygodniowego inkubowania jej w strumieniu mieszanek powietrza z azotem o zróżnicowanej zawartości tlenu, przy ciśnieniu ssącym gleby 10 kPa (według Stępniewskiej /148/)



Rys. 21. Zależność Mn^{++} (frakcja ekstrahowana 1-molowym octanem amonu) od Eh i pH (mierzonego in situ przez umieszczenie bańki elektrody szklanej bezpośrednio w glebie) dla gleby lessowej o wyjściowym pH 6 i Eh 500 mV (według Stępniewskiej /148/). Dane przedstawiają zmiany zachodzące podczas 3-tygodniowej inkubacji próbek glebowych o zróżnicowanym ciśnieniu ssącym (10-100 kPa) i stężeniu tlenu (0,00-0,20 m^3m^{-3}) w powietrzu glebowym

PRZEMIANY ŻELAZA

W przypadku żelaza, podobnie jak przy manganie, można wyróżnić następujące cztery frakcje: rozpuszczalną w wodzie, wymienną, redukowalną i nieredukowalną. Względny udział tych form jest uwarunkowany stanem oksydoredukcyjnym gleby.

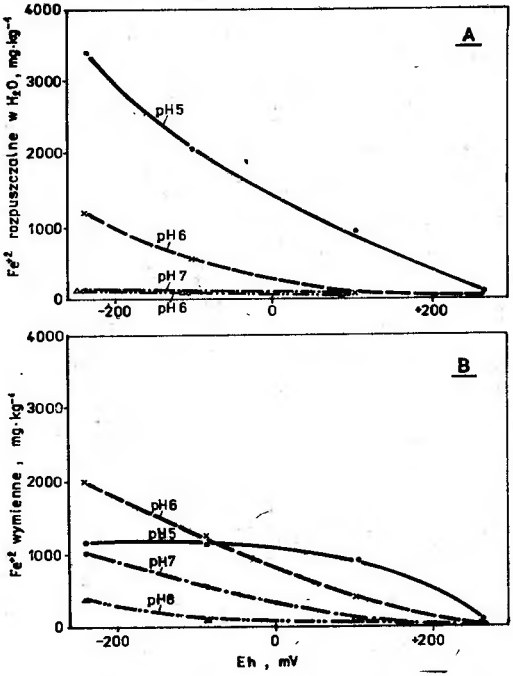
Przemiany żelaza w glebie mają charakter zarówno chemiczny, jak i mikrobiologiczny, przy czym redukcja zachodzi głównie na drodze mikrobiologicznej, podczas gdy w procesie utleniania mechanizm chemiczny odgrywa nie mniejszą (a może i większą) rolę niż mikrobiologiczny.

Redukcja żelaza jest przeprowadzana głównie przez heterotroficzne beztlenowce warunkowe, np. Bacillus polymyxa, Enterobacter aerogens,

i beztlenowce obligatoryjne, takie jak Clostridia /63, 91, 93, 98, 99/. Do redukcji żelaza zdolne są ponadto: Escherichia freundii, Aerobacter aerogens, Bacillus circulans, Bacillus cereus, Escherichia coli, Serratia marcescens, Bacillus pumilis, Bacillus sphaericus i Pseudomonas aeruginosa /84, 100/.

Wykazano ponadto, że redukcja amorficznych tlenków żelazowych zachodzi łatwiej niż redukcja form krystalicznych /93, 94, 101/.

Podawane w literaturze wartości Eh dla redukcji żelaza w glebie zazwyczaj mieszczą się w granicach od 400 do 120 mV /15, 16, 61, 106, 111, 148, 154/. Gotoh i Patrick /60/ inkubując zawiesiny glebowe w kontrolowanych warunkach Eh-pH stwierdzili, że krytyczna wartość Eh dla redukcji żelaza była w dużym stopniu uzależniona od pH i wynosiła 300 mV przy pH 5, zaś -100 mV przy pH 8, co przedstawia rysunek 22.

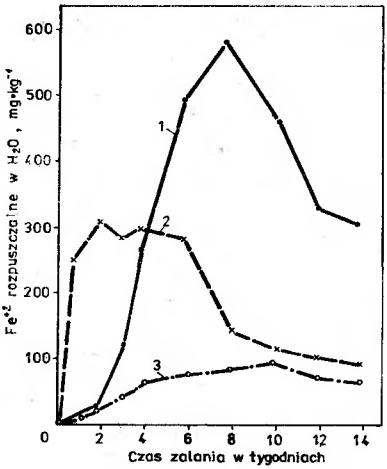


Rys. 22. Rozpuszczalna w wodzie (A) i wymienna (B) (ekstrahowana 1-molarnym octanem amonu minus rozpuszczalna w wodzie) frakcja żelaza glebowego przy różnych kombinacjach Eh i pH (na podstawie danych Gotoha i Patricka /60/). Zawiesiny glebowe inkubowano przez 2-3 tygodnie przy ustalonych wartościach Eh i pH

Redukcja żelaza następuje po redukcji azotanów i manganu. Kolejność ta, aczkolwiek zawsze obserwowana przy inkubacji gleby z naturalną mikroflorą, nie może być traktowana jako niezmienna. Munch i Ottow /92/ wykazali, że redukcja żelaza przez Clostridium butyricum, mikroorganizm niezdolny do wykorzystywania azotanów jako akceptora elektronów w procesie oddychania, nie jest inhibitowana w obecności azotanów. Azotany nie ulegały redukcji podczas całego okresu inkubacji, mimo warunków skrajnie

redukujących (Eh = -300 mV przy pH 4,5-4,8) /92, 102/. Jednocześnie obecność MnO_2, który jest wykorzystywany jako akceptor elektronów przez ten szczep Clostridium, inhibitowała redukcję żelaza. W przypadku natomiast drugiego szczepu (Bacillus polymyxa), zdolnego do wykorzystywania azotanów, MnO_2 i tlenków żelaza jako akceptorów elektronów, redukcja żelaza była inhibitowana zarówno w obecności azotanów, jak i MnO_2. Inhibitujący wpływ azotanów na redukcję żelaza przez bakterie posiadające reduktazę azotanową, tj. zdolne do oddychania azotanowego, był także sygnalizowany w innych pracach /63, 98, 101/.

Wyniki te, a także badania późniejsze /94/ z oddzielaniem komórek bakterii od tlenków żelazowych, potwierdzają pogląd, że tlenki te są wykorzystywane bezpośrednio przez mikroorganizmy jako akceptory wodoru, a nie są redukowane przez niskie Eh środowiska czy jakieś redukujące metabolity. Niemniej jednak w warunkach naturalnych wartości Eh i pH są najlepszymi wskaźnikami stanu oksydoredukcyjnego gleby i są powszechnie stosowane do jego charakteryzowania.



Rys. 23. Zawartość żelaza rozpuszczalnego w wodzie w 3 glebach zalanych wodą w temperaturze 20°C (według Ponnamperumy /117/, zmienione)
1 - gleba ilasta z Luizjany; 2 - gleba gliniasto-piaszczysta z Casiguran; 3 - gleba ilasta z Maahas

Po zalaniu gleby wodą obserwuje się wzrost ilości żelaza rozpuszczalnego w wodzie aż do momentu osiągnięcia maksimum, po czym następuje jego spadek (rys. 23). Frakcja ta, jak wykazano /117/, zawiera 10-30% Fe w postaci kompleksów organicznych. W glebach kwaśnych, zasobnych w substancję organiczną i żelazo redukowalne, zawartość żelaza rozpuszczalnego w wodzie osiąga maksimum mogące dochodzić do 600 mg kg^{-1} w okresie 2-4 tygodni od momentu zalania, po czym obniża się do poziomu 50-100 mg kg^{-1}. W glebach bogatych w substancję organiczną, a ubogich w żelazo redukowalne, wysokie stężenia żelaza w roztworze glebowym mogą utrzymywać się przez kilka tygodni. W glebach obojętnych i w węglanowych ilość żelaza rozpuszczalnego w wo-

dzie nie przekracza z reguły 20 mg kg^{-1}. Niska temperatura powoduje opóźnienie pojawienia się piku maksimum oraz jego rozmycie /116, 117/.

Podczas ostatnich kilku lat wielu autorów /55, 105, 116, 117, 120, 166/ podejmowało próby opisania zmian zawartości Fe^{++} w roztworze glebowym gleb zalanych w kategoriach Eh i pH. Wykazali oni, że w takich glebach działają następujące układy redoks:

$$Fe(OH)_3 + e + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{++} + 3H_2O, \qquad (35)$$

dla którego

$$Eh = 1{,}057 + 0{,}059\ pFe - 0{,}177\ pH \qquad (36)$$

lub

$$pe = 17{,}9 + pFe - 3\ pH; \qquad (37)$$

$$3Fe(OH)_3 + e + H^+ \rightleftharpoons Fe_3(OH)_8 + H_2O, \qquad (38)$$

dla którego

$$Eh = 0{,}43 - 0{,}059\ pH \qquad (39)$$

lub

$$pe = 7{,}3 - pH \qquad (40)$$

$$Fe_3(OH)_8 + 8H^+ + 2e \rightleftharpoons Fe^{++} + 8H_2O, \qquad (41)$$

dla którego

$$Eh = 1{,}373 + 0{,}0885\ pFe^{++} - 0{,}236\ pH \qquad (42)$$

lub

$$pe = 23{,}3 + 1{,}5\ pFe^{++} - 4pH. \qquad (43)$$

Jak wykazano, powyższe 3 układy redoks działają w glebach zalanych w okresie po wystąpieniu maksimum stężenia żelaza rozpuszczalnego w wodzie w dość szerokim zakresie stężeń soli /105/. Jeśli chodzi o pierwsze stadium zalania, to sugerowano, że powinien tu dominować układ $Fe(OH)_3/Fe^{++}$, ale nie zostało to wyraźnie potwierdzone /116/.

Patrick /108/ zwrócił uwagę na fakt, że układy nieorganiczne typu redoks mogą być opisywane w kategoriach zarówno intensywności, jak i pojemności. Czynnik intensywności obrazuje względną łatwość procesu

redukcji, podczas gdy czynnik pojemności określa ilość związku podlegającego redukcji. Czynnik intensywności może być wyrażony za pomocą albo energii swobodnej reakcji, albo równoważnych jej wartości Eh bądź pe. Czynnik pojemności układu redoks można wyrazić np. ilością jego równoważników tlenowych. Reakcje bioredukowalnych utleniaczy nieorganicznych z glukozą i ich równoważniki tlenowe są przedstawione w tabeli 1. Jak można wykazać, np. 6,98 mg Fe^{+++} kg^{-1} równoważne jest 1 mg O_2 kg^{-1}, czyli 2 mole Fe_2O_3 odpowiadają 1 molowi tlenu.

Tabela 1. Reakcja nieorganicznych utleniaczy z glukozą i ich tlenowe równoważniki odniesione do czystych składników /wg. 108/

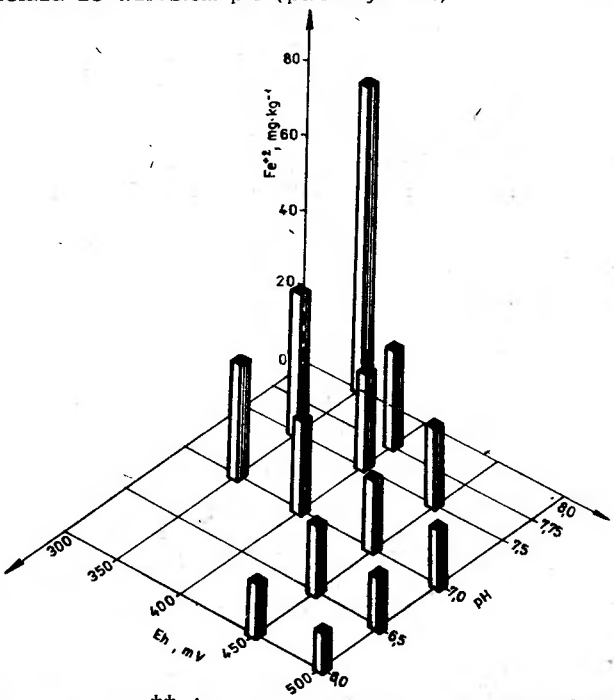
Utleniacz	Reakcja	Równoważnik tlenowy	
		ilość moli utleniacza odpowiadająca 1 mg O_2	mg utleniacza odpowiadające 1 mg O_2
O_2	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	1	1
NO_3^-	$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ \rightarrow 30CO_2 + 12N_2 + 42H_2O$	0,8	0,35
MnO_2	$C_6H_{12}O_6 + 12MnO_2 + 24H^+ \rightarrow 6CO_2 + 12Mn^{++} + 18H_2O$	2	3,43
Fe_2O_3	$C_6H_{12}O_6 + 12Fe_2O_3 + 48H^+ \rightarrow 6CO_2 + 24Fe^{++} + 30H_2O$	2	6,98

Spośród układów redoks występujących w glebie uwodnione tlenki żelaza mają z reguły większy równoważnik tlenowy niż pozostałe układy redoks razem wzięte. Czynniki pojemności dla tlenu (około 10 mg kg^{-1} gleby) i azotanów (od 0 do 100 mg kg^{-1} gleby) są na ogół niskie, natomiast dla tlenków manganu zajmują pozycję pośrednią. Ilość bioredukowalnego manganu wynosząca od poniżej 100 mg kg^{-1} do powyżej 1000 mg kg^{-1}, odpowiada zawartości tlenu w granicach od 30 do 300 mg kg^{-1}. Ilość bioredukowalnego żelaza niekiedy przekracza 6000 mg kg^{-1} /60, 103, 107, 108/, co odpowiada 850 mg $O_2 \cdot kg^{-1}$.

Prędkość redukcji żelaza w glebie zależy od Eh, pH, temperatury i zawartości substancji organicznej. Redukcja żelaza i manganu (patrz rys. 18 i 22), tak jak tlenków metali w ogóle, jest przyspieszana w

obecności jonów wodorowych, natomiast redukcja związków niemetali, jak azotany i siarczany, jest inhibilitowana przy niskim pH /107/.

Jednakże, gdy gleba kwaśna znajduje się w warunkach beztlenowych, czemu towarzyszy spadek Eh i wzrost pH, obserwuje się inny przebieg, podobnie jak w przypadku manganu, tj. wzrost ilości zredukowanego żelaza ze wzrostem pH (patrz rys. 24).



Rys. 24. Zależność Fe^{++} (frakcja ekstrahowana w 0,05-molowym H_2SO_4) w glebie brunatnej lessowej od Eh i pH (według Stępniewskiej /148/) Ta sama gleba co na rysunku 21

Proces przeciwny do redukcji żelaza, tj. jego utlenianie, zachodzi w obecności tlenu na drodze zarówno chemicznej, jak i biochemicznej. Chemicznemu utlenianiu żelaza sprzyja wysokie pH. Zdolność biologicznego utleniania żelaza posiada kilka grup bakterii. Najbardziej znane z nich to: obligatoryjne autotrofy, takie jak: Galionella ferruginea, Thiobacillus ferrooxidans i Ferrobacillus ferrooxidans, oraz fakultatywne autotrofy, takie jak: Leptotrix, Crenotrix i Cladotrix /84/.

Przemiany żelaza odgrywają ważną rolę w procesach glebotwórczych /np. 79, 123/, a szczególnie w procesie glejowym i ferrolizy (patrz dalej).

PRZEMIANY SIARKI

Przy długotrwałym zalaniu gleb bogatych w substancję organiczną zachodzi mikrobiologiczna redukcja siarczanów do siarczków. Ma ona miejsce po zakończeniu redukcji azotanów, manganu i żelaza w warunkach skrajnie redukujących. Podawane w literaturze wartości potencjału redoks, przy których rozpoczyna się redukcja siarczanów, wynoszą od 40 do -200 mV /15, 16, 26, 39, 79, 123/.

Dodatek do gleby utleniaczy, takich jak: KNO_3, MnO_2, cytrynianofosforan żelazowy, $FePO_4$, opóźnia redukcję siarczanów i pojawienie się siarczków, przy czym efekt ten jest najbardziej wyraźny w przypadku KNO_3 na skutek dużej jego rozpuszczalności w wodzie /39/.

Istnieje niewiele grup bakterii, przeprowadzających redukcję siarczanów do siarczków. Najważniejsza z nich to typowo beztlenowy Desulfovibrio sp. Ponadto zdolność tę posiadają: Clostridium nigrificans, Bacillus megatherium i Pseudomonas zielinskii /84, 121/. Istnieją ponadto liczne bakterie, jak też promieniowce i grzyby, zdolne do przekształcania w siarczki częściowo już zredukowanych związków siarki, takich jak tiosiarczany, siarczany i inne.

Pojawienie się w glebie jonu siarczkowego powoduje duże zmiany w składzie roztworu glebowego wskutek wytrącania się siarczków metali ciężkich.

W zalanych wodą glebach alkalicznych i obojętnych, zawierających do 1500 mg kg^{-1} siarczanów, ich całkowita redukcja następuje w przeciągu kilku tygodni. Gleby kwaśne wykazują najpierw wzrost ilości rozpuszczalnych siarczanów (wskutek uwalniania SO_4^{--} zasorbowanego przez minerały ilaste i uwodnione tlenki żelaza i glinu przy wzroście pH), a następnie powolny spadek trwający kilka miesięcy /116/.

Redukcja siarczanów w glebie jest reakcją kinetyczną pierwszego rzędu, przy czym stała prędkości jest kilkaset razy wyższa w glebach alkalicznych niż w kwaśnych. Z tego powodu kwaśne gleby siarczanowe powoli ulegają redukcji, którą przyspiesza wapnowanie.

Pojawienie się jonów siarczkowych lub siarkowodoru powoduje wytrącanie się nierozpuszczalnych siarczków, głównie FeS, chociaż mogą się tworzyć również: CuS, PbS i CdS. Z tego względu stężenie wolnego H_2S w roztworze glebowym gleb zalanych wodą rzadko przekracza 0,1 mg kg^{-1} /116/.

Redukcja siarczanów w glebach ryżowych może powodować niedobór siarki dla roślin, unieruchomienie cynku i miedzi, w glebach zaś ubogich w żelazo mogą pojawiać się toksyczne stężenia H_2S.

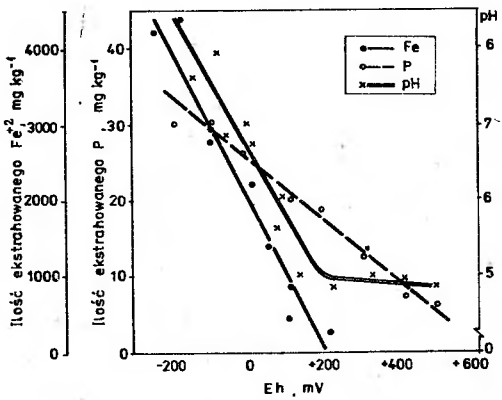
Wprowadzenie tlenu do gleby zredukowanej powoduje odwrotny proces mikrobiologicznego utleniania siarczków do siarczanów. Najbardziej znanymi bakteriami powodującymi ten proces są: Thiobacillus, Beggiotoa, Thiotrix, Thioploca, Chromatium, Thiospirillum, Thiodictyon i Thiocapsa /54, 84/.

ROZPUSZCZALNOŚĆ FOSFORU

Jakkolwiek fosfor może istnieć w różnych stanach utlenienia, to proces jego redukcji w glebie występuje bardzo rzadko /109, 116/. Głównymi zmianami fosforu, zachodzącymi w warunkach beztlenowych, są zmiany jego rozpuszczalności spowodowanej przemianami innych pierwiastków, takich jak żelazo i mangan, oraz zmianami odczynu.

Zalanie gleby wodą zwiększa dostępność zarówno rodzimego, jak i dodanego fosforu /78, 110, 116, 124, 162/. Z tego powodu obserwuje się ujemną korelację pomiędzy Eh a ilością fosforu /106, 136, 162/. Przykład takiej zależności przedstawia rysunek 25. Oczywiście zależność pomiędzy ilością rozpuszczalnego fosforu i Eh ma charakter pośredni i jest wynikiem redukcji żelaza i zmian pH.

Według Stumma i Morgana /152/ wzrost ilości rozpuszczalnego fosforu w glebach kwaśnych zalanych wodą spowodowany jest: 1) hydrolizą fosforanów żelaza (III) i glinu; 2) uwalnianiem fosforu przez wymianę anionową na minerałach ilastych i uwolnionych tlenkach żelaza (III) i glinu; 3) redukcją żelaza trój- do dwuwartościowego i uwalnianiem fosforu zasorbowanego bądź związanego chemicznie, przy czym dwie pierwsze reakcje powodowane są wzrostem pH w wyniku procesów redukcji gleby.



Rys. 25. Zależność pH, żelaza dwuwartościowego (frakcja ekstrahowana 1-molowym octanem sodu o pH 2,8) i fosforu (ekstrahowanego 1-molowym HCl z 0,03-molowym NH_4F) od potencjału redoks, uzyskana podczas 4-miesięcznej inkubacji gleby z Crowley o składzie mechanicznym gliny pylastej (na podstawie danych Patricka /106/)

Wzrost ilości rozpuszczalnego fosforu w glebach alkalicznych jest wynikiem obniżenia się pH w warunkach zalania gleby wodą i tym samym wzrostu rozpuszczalności hydroksyapatytu. Jeśli chodzi o inkubację zawiesiny glebowej w doświadczalnie ustalonych warunkach pH, to obserwowano wzrost ilości rozpuszczonego fosforu rodzimego przy wszystkich badanych poziomach pH, tj.: 5; 6,5 i 8 /72/.

Ilościowe badania równowag fosforanowych gleb zalanych wodą napotykają trudności spowodowane: sorpcją, znacznym udziałem fosforu organicznego we frakcji rozpuszczalnej w wodzie, obecnością fosforu w koloidach glebowych, tworzeniem się rozpuszczalnych w wodzie kompleksów z Ca, Mg, Al i Fe oraz zróżnicowaną naturą związków stałych zawierających fosfor.

ROZPUSZCZALNOŚĆ INNYCH PIERWIASTKÓW

Poza omówionymi pierwiastkami, które ulegają bezpośrednio przemianom redoks w glebie, również rozpuszczalność wielu innych pierwiastków może ulegać pośrednio zmianom. Przyczynami tego są: zmiany rozpuszczalności, wytrącanie się, adsorpcja, chelatowanie i zmiany pH powodujące przesunięcie równowag jonowych.

Spośród tych pierwiastków szczególnie interesujące jest zachowanie się metali ciężkich. Ich równowagi jonowe w zróżnicowanych warunkach oksydoredukcyjnych gleb są bardzo złożone /17, 64, 66, 68, 74, 83, 85, 126, 141, 147, 152/ i trudno jest przewidzieć kierunek zmian rozpuszczalności tych pierwiastków. Empiryczne dane wskazują, że rozpuszczalność Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Pb, Mo i V zazwyczaj wzrasta w warunkach beztlenowych /47, 67, 68, 95, 112, 117, 125, 147, 164/. Jednakże w skrajnie zredukowanych warunkach, charakteryzujących się ujemnymi wartościami Eh, obserwowano ostry spadek ilości rozpuszczalnych form Cd, Cu, Zn i Pb /168/ spowodowany wytrącaniem się siarczków tych metali.

Odnośnie innych pierwiastków, rozpuszczalność krzemu na ogół wzrasta, boru zaś maleje w warunkach zalania gleby wodą /117/.

PRZEMIANY WODORU

Pojawianie się wodoru gazowego w glebie obserwuje się przy wartościach potencjału redoks poniżej minus 150 mV. Wodór może pojawić się po upływie kilku dni od momentu zalania gleby i po upływie dal-

szych kilku dni zanika. Powstawaniu wodoru w glebie zalanej sprzyja dodatek materiału organicznego /89, 171/. Małe ilości wodoru (do 5%) zazwyczaj występują w gazie wyekstrahowanym z zalanych wodą pól ryżowych /165, 173/.

Odwrotnym procesem do powstawania wodoru jest jego utlenianie w glebie do wody przez autotroficzne bakterie z rodzaju Hydrogenomonas, Desulfovibrio desulfuricans i Micrococcus denitrificans /54, 84/. Mikrobiologiczne utlenianie wodoru w glebie wykazuje zależność od stężenia tlenu opisaną równaniem Michaelisa-Mentena. Zależność utleniania wodoru od wilgotności gleby ma charakter krzywoliniowy z maksimum /29/.

Wykazano, że wodór, który normalnie jest wiązany w glebie /81, 139, 140/, w obecności roślin motylkowych może być wydzielany do atmosfery /27, 28/. Brodawki tych roślin są zdolne zarówno do wydzielania wodoru /41, 42, 80, 133, 138/, jak i do jego wiązania /3, 33, 34/. Również sinice wiążące azot wydzielają wodór w obecności światła /75/.

POWSTAWANIE CHARAKTERYSTYCZNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Gazy

Ze stanem natlenienia gleby wiąże się powstawanie pewnych lotnych związków organicznych, z których najważniejszymi są etylen i metan.

Powstawanie etylenu w glebach nie zostało dostatecznie wyjaśnione, pomimo dość licznych badań, których przegląd podano w poprzednim opracowaniu /150/. Nie można też obecnie podać przedziałów wartości Eh i pH sprzyjających tworzeniu się etylenu.

W warunkach skrajnie redukcyjnych pojawia się metan, zarówno w glebach zalanych wodą /np. 89, 153, 171/, jak i w glebach o stosunkowo niskiej wilgotności inkubowanych w warunkach beztlenowych /50, 51, 149/. Jego zawartość w powietrzu glebowym omówiono wcześniej /150/. Stwierdzono, że metan w glebach zalanych wodą pojawiał się po upływie kilku dni do kilku tygodni od momentu zalania i akumulował się w całym okresie inkubacji. Wprowadzenie substancji organicznej stymulowało wydzielanie metanu w glebie alkalicznej, natomiast zmniejszało je w glebie kwaśnej /89/. Wydzielanie metanu następuje w wyniku fermentacji metanowej przeprowadzanej przez bakterie beztlenowe, takie jak: Methanobacterium, Methanobacillus, Methanosarcina i Methanococcus /84/. Takai i Kamura /153/ przypisują fermentacji metanowej w glebach

zalanych wartości potencjału redoks od minus 150 do minus 220 mV. Jednakże Gliński i współaut. /52/ obserwowali powstawanie metanu podczas beztlenowej inkubacji gleby nie zalanej nawet przy potencjale redoks plus 220 mV. W obecności tlenu metan jest szybko utleniany przez bakterie: Bacillus methanicus, Methanomonas methanooxidans, Methylococcus capsulatus i Pseudomonas methanica /70, 71/.

Inne substancje organiczne

Charakterystyczną cechą beztlenowego rozkładu materiału organicznego w glebie, przebiegającego znacznie wolniej niż w warunkach tlenowych, jest akumulacja kwasów organicznych będących produktami pośrednimi przemian substancji organicznych w związki gazowe. Akumulacja ta jest szczególnie wyraźna w niskich temperaturach ze względu na zahamowanie rozkładu kwasów organicznych. Kwasami tymi są głównie: kwas octowy i masłowy, a także w mniejszych ilościach kwas mrówkowy, propionowy i mlekowy /153, 168, 171/.

Wykres wartości kwasów organicznych w glebie zalanej wodą jest krzywą wykazującą maksimum (10-50 mmol dm^{-3}), które pojawia się po upływie kilku dni do kilku tygodni od chwili zalania /21, 56-58, 87, 88, 117, 169-171/. Czas wystąpienia maksimum oraz jego wielkość zależą od: właściwości gleby, temperatury i zawartości oraz rodzaju substancji organicznej.

Spośród innych substancji organicznych, pojawiających się w glebach zalanych wodą, należy wymienić: aminokwasy, substancje fenolowe, aminy, alkohole, aldehydy, merkaptany i estry /1/.

Niektóre ze związków organicznych, powstających w warunkach beztlenowych, mogą wpływać niekorzystnie na korzenie roślin /151/.

AERACJA GLEB A PROCESY GLEBOTWÓRCZE

Gleby hydromorficzne

W pewnych warunkach procesy oksydoredukcyjne dominują nad innymi procesami glebotwórczymi i nadają glebom pewne cechy charakterystyczne. Warunki te związane są z okresowym lub stałym nadmiernym uwilgotnieniem gleby /116/.

Gleby mogą być nadmiernie uwilgotnione pod wpływem opadów, naturalnego lub sztucznego zalewu powierzchniowego, a także podtopienia

wskutek obecności poziomu nieprzepuszczalnego dla wody lub wysokiego lustra wody gruntowej. W warunkach takich tworzą się gleby hydromorficzne należące do Histozoli, podrząd Aqu w klasyfikacji amerykańskiej /145/, lub Gleizoli i Planozoli w klasyfikacji FAO/UNESCO /37/.

Duże uwilgotnienie tych gleb powoduje występowanie stałych lub okresowych warunków beztlenowych, które w glebach mineralnych prowadzą do procesów glejowych /137/. W wyniku tych procesów w profilu glebowym pojawia się charakterystyczne zabarwienie: oliwkowoszare, niebieskie lub niebieskawozielone. Zabrwienie to jest spowodowane obecnością różnych form zredukowanego żelaza.

Forma gleju zależy od rodzaju nadmiernego uwilgotnienia. Okresowe opady lub zalew, przy niewystarczającym odpływie powierzchniowym i przesiąkaniu, powodują częściowe niedotlenienie górnej warstwy gleby i pojawienie się smug i plam spowodowanych akumulacją żelaza i manganu. Są one różnych kształtów i wymiarów. W glebach o średnim składzie mechanicznym plamy te, po wielu cyklach nawilżania i osuszania, twardnieją tworząc ciemnobrunatne konkrecje bogate w Fe, Al, Ti i Mn /23, 146/. Omówione procesy zachodzą w warunkach klimatu umiarkowanie wilgotnego, powodując powstawanie gleb pseudoglejowych (odgórnie oglejonych).

W warunkach stałego nadmiernego uwilgotnienia głębszych poziomów glebowych występuje ciągłe oglejenie, związane z daleko posuniętym stanem zredukowania gleby. Zjawisko to prowadzi do wytworzenia mineralnych lub organiczno-mineralnych gleb glejowych. Są one usytuowane na obszarach płaskich lub w obniżeniach o wysokim poziomie wód gruntowych. Gleby glejowe zawierają dużo żelaza ogólnego, którego znaczna część w poziomie redukcji (G) występuje w formie dwuwartościowej.

Innym procesem glebotwórczym, związanym z nasyceniem gleby wodą i spowodowanymi tym warunkami beztlenowymi, jest proces bagienny. Polega on na akumulacji substancji organicznej i w warunkach częściowego niedotlenienia prowadzi do wytworzenia się mułu, a w warunkach całkowicie beztlenowych - do wytworzenia torfu. Obniżenie poziomu wody gruntowej w glebach bagiennych wywołuje procesy tlenowe, które powodują intensywną mineralizację substancji organicznej. W rezultacie tworzą się bagienne gleby murszowe albo czarne ziemie.

Zjawisko pseudogleju lub gleju często występuje w bielicach i w glebach płowych, w postaci plam glejowych albo trwale oglejonych poziomów. W glebach tych częściowe niedotlenienie, występujące przeważnie w ściółkach lasów iglastych w okresach długotrwałych opadów, po-

woduje uruchomienie różnych związków, które ulegają przemieszczaniu w głąb profilu glebowego. W wyniku tego procesu, zwanego bielicowaniem, wytwarza się charakterystyczny dla gleb bielicowych poziom wymycia o dużej zawartości kwarcu, lecz ubogi w żelazo i minerały ilaste.

Podobny proces może występować w glebach odgórnie oglejonych /14/. Proces ten nazywany jest ferrolizą i polega na rozkładzie minerałów ilastych pod wpływem cyklicznego utleniania i redukcji minerałów ilastych. Uważa się, że ferroliza jest głównym procesem glebotwórczym w wilgotnym klimacie monsunowym południowo-wschodniej Azji. Proces ten obejmuje:

1) redukcję żelaza do jonu żelazawego,

2) wypieranie kationów wymiennych z kompleksu sorpcyjnego przez powstałe w procesie redukcji jony Fe^{++} i Mn^{++},

3) wzrost pH z 4-5 do 6-7,

4) ponowne utlenienie żelaza z uwolnieniem jonu H^{+} po natlenieniu profilu glebowego,

5) wypieranie jonu żelazawego z kompleksu sorpcyjnego przez H^{+} i niszczenie warstw ośmiościanów na krawędziach cząstek minerałów ilastych.

W procesie tym minerały ilaste ulegają rozkładowi, a ich kationy zasadowe wymywane są w głąb profilu glebowego. Prowadzi to do powstawania wybielonych poziomów ubogich w minerały ilaste i do scementowania krzemionką poziomów głębszych.

Gleby zalewane pól ryżowych (Paddy soils)

Termin "paddy soils" odnosi się do gleb pod uprawą ryżu w warunkach zalania, które zajmują szczególne miejsce w klasyfikacji gleb. Uprawa tych gleb obejmuje: a) dokładne wypoziomowanie pola i wykonanie systemu nawadniającego; b) "szlamowanie", tj. orkę i bronowanie gleby nasyconej wodą; c) utrzymywanie 5-10 cm warstwy wody na powierzchni gleby w okresie 4-5 mies. wzrostu ryżu; d) odwodnienie i wysuszenie pola na okres zbiorów; e) ponowne zalanie pola wodą po przerwie wynoszącej od kilku tygodni do 8 miesięcy /116/.

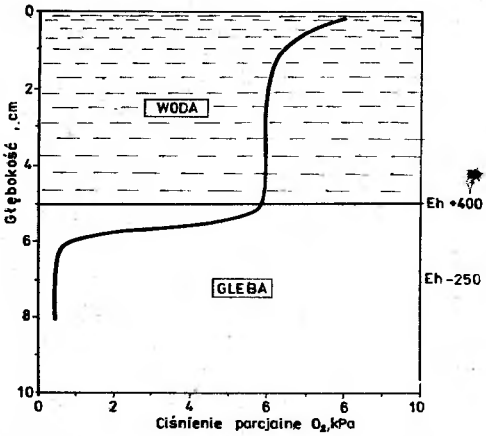
Omawiane gleby obejmują niemal wszystkie główne grupy gleb występujące na terenach uprawy ryżu. Są one z reguły położone na obszarach stosunkowo słabo przepuszczalnych dla wody, z natury wilgotnych lub z płytkim poziomem wody gruntowej. Profil tych gleb charakteryzuje się: a) częściowo utlenionym poziomem A bogatym w substancję

organiczną; b) plamistą strefą, w której warunki tlenowe i beztlenowe zmieniają się na przemian; c) stale zredukowaną strefą oglejenia.

W glebach tych tlen jest pobierany w dużych ilościach do celów: a) oddychania mikroorganizmów, b) chemicznego utleniania Fe^{++} i Mn^{++}, c) mikrobiologicznego utleniania NH_4^+ i węgla, d) utleniania siarczków /129/.

Szybkiemu zanikowi tlenu pod wpływem zalania gleby towarzyszy pojawienie się innych gazów w następujących ilościach (wyrażonych w m^3m^{-3}): CO_2 0,01-0,20, N_2 0,1-0,95, CH_4 0,15-0,75 i H_2 0,00-0,1 /112/. Zmienność zawartości tych gazów wynika ze zróżnicowania gleby i innych warunków środowiskowych, natury substancji organicznych i nieorganicznych stanowiących substraty reakcji, składu mikroflory glebowej i długości okresu zalania.

Zawartość tlenu w glebie zalanej pola ryżowego jest stosunkowo wysoka jedynie w powierzchniowej warstewce nie przekraczającej jednego centymetra. Stagnująca na powierzchni gleby woda również zawiera pewne ilości tlenu dostępnego dla różnych procesów biologicznych. Poniżej zaś cienkiej warstewki gleby natlenionej stężenie tlenu szybko spada i na większych głębokościach jest praktycznie równe zeru /112/. Rozkład stężenia tlenu w profilu gleby zalanej przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Rozkład ciśnienia parcjalnego tlenu w profilu gleby zalanej wodą (według Patricka i Mikkelsena /112/, zmienione)

Do gleb zalanych pól ryżowych odnoszą się również wszystkie procesy, omówione w tym opracowaniu, zachodzące w warunkach beztlenowych.

Czytelnika szerzej zainteresowanego problematyką gleb pól ryżowych odsyłamy do bardziej szczegółowych materiałów na ten temat /116, 122, 123, 156/.

PODSUMOWANIE

Stan natlenienia gleby wpływa na całokształt procesów glebowych poprzez zmiany kierunku metabolizmu glebowego. Wpływ ten obejmuje zarówno zmiany w składzie mikroflory glebowej, jak i przemiany wielu substancji organicznych i mineralnych występujących w glebie, powodujące z kolei zmiany potencjału redoks i odczynu gleby.

Jakkolwiek potencjał redoks nie jest przyczyną większości tych przemian, z wyjątkiem chemicznego utleniania Fe czy Mn, ale ich skutkiem, jest on najlepszym wskaźnikiem stanu zredukowania gleby. Jednakże ilościowa ocena zawartości rozpuszczalnych form poszczególnych składników pokarmowych w glebie na podstawie Eh i pH nie jest jeszcze możliwa.

Stosunkowo dużo uwagi poświęcono przemianom chemicznym w glebach zalanych wodą. Dobrze jest poznane zagadnienie kolejności redukcji składników glebowych; wraz z zanikiem tlenu w glebie ulegają redukcji kolejno azotany i związki Mn, a następnie związki Fe. Podczas długotrwałego zalania gleby prowadzącego do wyczerpania się całości bioredukowalnego manganu i żelaza, czemu towarzyszy obniżenie się potencjału redoks do wartości ujemnych, może zachodzić redukcja siarczanów do siarczków i fermentacja metanowa. Kolejność głównych procesów redoks w glebie wraz z odpowiadającymi im przedziałami potencjału oksydoredukcyjnego ujęto w tabeli 2.

Tabela 2. Kolejność procesów redoks w glebach /wg 101/

Kolejność procesów	Eh (mV) na początku procesu
Oddychanie: $O_2 \rightarrow H_2O$	> 400
Redukcja NO_3^-	+600 do +300
Tworzenie się Mn^{++}	+500 do +220
Tworzenie się Fe^{++}	+400 do +180
Powstawanie S^{--}	+100 do -200
Tworzenie się CH_4	-150 do -280

Ochronna rola tlenku żelaza polega zarówno na opóźnianiu redukcji siarczanów, jak i na zmniejszeniu stężenia jonów siarczkowych (toksycznych dla korzeni roślin) na skutek wytrącania się siarczku żelaza.

Przemianom oksydoredukcyjnym w glebie towarzyszy szereg innych procesów, które nie są jeszcze w pełni opisane ilościowo. Są to: zmiany równowag jonowych, sorbcja, wytrącanie się i wymiana jonowa. Powodują one wzrost rozpuszczalności niektórych składników, np. żelaza, manganu, fosforu, krzemu i molibdenu, oraz spadek rozpuszczalności innych, np. boru. Zachowanie się miedzi, cynku i kadmu jest bardziej złożone: mogą być one uwalniane podczas redukcji gleby, a później ulegać wytrąceniu.

PIŚMIENNICTWO

1. Adamson J. A., Francis A. J., Duxbury J. M., Alexander M., Formation of volatile organic products in soils under anaerobiosis. 1. Metabolism of glucose. Soil Biol. Biochem., 1975, 7, 45.
2. Amer F. M., Bartholomew W. V., Influence of oxygen concentration in soil air on nitrification, Journal paper No. J-1833 of the Iowa Agricultural Experimental Station, Ames, 1950, Project 1070, 215.
3. Arima Y., Respiration and efficiency of N_2 fixation by nodules formed with a H_2-uptake positive strain of Rhizobium japonicum, Soil Sci. Plant Nutr., 1981, 27, 115.
4. Armstrong W., The relationship between oxidation-reduction potentials and oxygen-diffusion levels in some waterlogged organic soils, J. Soil Sci., 1967, 18, 27.
5. Bailey 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, 51.
6. Bailey L. D., Beauchamp E. G., Effects of temperature on NO_3^- and NO_2^- reduction, nitrogenous gas production, and redox potential in a saturated soil, J. Soil Sci., 1973, 53, 213.
7. Balderston W. L., Sher B., Payne W. J., Blockage by acetylene of nitrous oxide reduction in Pseudomonas perfectomarinus, Appl. Environ. Microbiol., 1976, 31, 540.
8. Bergersen F. J., The effects of partial pressure of oxygen upon respiration and nitrogen fixation by soybean root nodules, J. Gen. Microbiol., 1962, 29, 113.
9. Bohn H. L., Electromotive force of inert electrodes in soil suspensions, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1968, 32, 211.

10. Bollag J. M., Tung G., Nitrous oxide release by soil fungi, Soil Biol. Biochem., 1972, 4, 271.

11. Brandt G. H., Wolcott A. R., Erickson A. E., Nitrogen transformations in soil as related to structure, moisture, and oxygen diffusion rate, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1964, 28, 71.

12. Bremner J. M., Blackmer A. M., Nitrous oxide: Emission from soils during nitrification of fertilizer nitrogen, Science, 1978, 199, 295.

13. Bremner J. M., Blackmer A. M., Effects of acetylene and soil water content on emission of nitrous oxide from soils, Nature, 1979, 280, 380.

14. Brinkman R., Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process, Geoderma, 1970, 3, 199.

15. Brümmer G., Redox reactions as processes characterizing hydromorphic soils (Ge., en.), [w:] "Trans, Comm. V and VI of the Int. Soc. Soil Sci. Pseudogley and Gley", Schlichting E., Schwertmann W. (red.), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973, 17.

16. Brümmer G., Redox potentials and redox processes of manganese, iron and sulphur compounds in hydromorphic soils and sediments, (Ge., en.), Geoderma, 1974, 12, 207.

17. Brümmer G., Herms U., Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils, [w:] "Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems", Ulrich B., Pankrath J. (red.), D. Reidel Publishing Company, 1983, 233.

18. Buresh R. J., Patrick W. H., Nitrate reduction to ammonium in anaerobic soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42, 913.

19. Burford J. R., Dowdell R. J., Crees R., Emission of nitrous oxide to the atmosphere from direct drilled and ploughed clay soils, J. Sci. Food Agric., 1981, 32, 219.

20. Černa S., Relation between respiratory and dehydrogenase activity of soil, Acta Univ. Carolinae, Biol., 1978, 1/2, 1.

21. Chandrasekaran S., Yoshida T., Effect of organic acids on growth of rice plant, Soil Sci. Plant Nutr., 1973, 19,39.

22. Charyulu P. B. B. N., Rajaramamohan Rao V., Influence of ammonium nitrogen on nitrogen fixation in paddy soils, Soil Sci., 1981, 131, 140.

23. Ćirić M., Škorić A., Diagnostic characteristics of iron-manganese concretions in some pseudogleys in Yougoslavia, [w:]

"Trans. Comm. V and VI of the Int. Soc. Soil Sci., Pseudogley and Gley, Schlichting E., Schwertmann U. (red.), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973, 63.

24. Clark W. M., Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems, The Williams and Wilkins Company, 1960.
25. Collins J. F., Buol S. W., Patterns of iron and manganese precipitation under specifie d Eh-pH conditions, Soil Sci., 1970, 110, 157.
26. Connell W. F., Patrick W. H., Sulfate reduction in soil: Effect of redox potential and pH, Science, 1968, 159, 86
27. Conrad R., Seiler W., Field measurement of hydrogen evolution by nitrogen-fixing legumes, Soil Biol. Biochem., 1979, 11, 689.
28. Conrad R., Seiler W., Contribution of hydrogen production by biological nitrogen fixation to the global hydrogen budget, J. Geophys. Res., 1980, 85, 5493.
29. Conrad R., Seiler W., Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes, Soil Biol. Biochem., 1981, 13, 43.
30. Criswell J. G., Havelka U. D., Quebedeaux B., Hardy R. W. F., Adaptation of nitrogen fixation by intact soybean nodules to altered rhizosphere pO_2, Plant Physiol., 1976, 58, 622.
31. Criswell J. G., Havelka U. D., Quebedeaux B., Hardy R. W. F., Effect of rhizosphere pO_2 on nitrogen fixation by excised and intact nodulated roots, Crop. Sci., 1977, 17, 39.
32. Dart P. J., Day J. M., Effects of incubation temperature and oxygen tension on nitrogenase activity of legume root nodules, Pl. Soil, special volume, 1971, 167.
33. Dixon R. O. D., Hydrogen uptake and exchange by pea root nodules, Ann. Bot. N. S., 1967, 31, 179.
34. Dixon R. O. D., Hydrogenase in pea root nodule bacteroids, Arch. Microbiol., 1968, 62, 272.
35. Dowdell R. J., Fate of nitrogen applied to agricultural crops with particular reference to denitrification, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1981, B, 1.
36. Dowdell R. J., Morrison J., Hood A. E. M., The fate of fertilizer nitrogen applied to grassland: uptake by plants, immobilisation into soil organic matter and losses by leaching and denitri-

fication, [w:] "Proc. Int. Symp. Eur. Grassland Fed. on the role of nitrogen in intensive grassland production", Wageningen, 1980, Pudoc, Wageningen, 1980, 129.

37. E. C. A. Working Party on Classification and Survey. Elements of the Legend for the Soil Map of Europe at the Scale of 1 : 1 000 000, Soil Resources Development and Conservations Service, Land and Water Development Division. F. A. O., Rome, 1970.

38. Engler R. M., Antie D. A., Patrick W. H., Effect of dissolved oxygen on redox potential and nitrate removal in flooded swamp and marsh soils, J. Environ. Qual., 1976, 5, 230.

39. Engler R. M., Patrick W. H., Sulfate reduction and sulfide oxidation in flooded soil as affected by chemical oxidants. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1973, 37, 685.

40. Engler R. M., Patrick W. H., Nitrate removal from floodwater overlying flooded soils and sediments, J. Environ. Qual., 1974, 3, 409.

41. Evans H. J., Barber L. E., Biological nitrogen fixation for food and fiber production, Science, 1977, 197, 332.

42. Evans H. J., Ruiz-Argüeso T., Jennings N., Hanus J., Energy efficiency of symbiotic nitrogen fixation, [w:] "Genetic Engineering for Nitrogen Fixation", Hollaender A. (red.), Plenum, New York, 1977, 333.

43. Fewson C. A., Nicholas D. J. D., Utilization of nitrate by micro-organisms, Nature, 1961, 190, 2.

44. Findlay W. I., McKenney D. J., Direct measurement of nitrous oxide flux from soil, Can. J. Soil Sci., 1979, 59, 413.

45. Focht D. D., The effect of temperature, pH and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen - a zero-order kinetic model, Soil Sci., 1974, 118, 173.

46. Focht D. D., Stolzy L. H., Meek B. D., Sequential reduction of nitrate and nitrous oxide under field conditions as brought about by organic amendments and irrigation management. Soil Biol. Biochem., 1979, 11, 37.

47. Gilmour J. T., Kittrick J. A., Solubility and equilibria of zinc in a flooded soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43, 890.

48. Gliński J., Stępniewska Z., Zależność pH gleb od zmian stężenia tlenu. Rocz. Glebozn., 1980, 31, 237.

49. Gliński J., Stępniewska Z., Kasiak A., Zmiany aktywności enzymatycznej gleb w warunkach zróżnicowanej zawartości tlenu i wilgotności. Rocz. Glebozn., 1983, 34, 53.

50. Gliński J., Stępniewski W., The influence of different substances on the accumulation of high CO_2 concentrations in soils, Pol. J. Soil Sci., 1973, 6, 63.

51. Gliński J., Stępniewski W., The development of anaerobic processes in cultivated soils subject to the relation of air to the solid phase of soil. Trans. 10th Int. Congr. Soil Sci Moscow, USSR, 1974, 1, 262.

52. Gliński J., Stępniewski W., Łabuda S., Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. Probl. Agrof., 1983, 39.

53. Gliński J., Stępniewski W., Łabuda S., Przywara G., Graniczne wartości ODR i Eh w glebie dla wschodów wybranych roślin uprawnych. Rocz. Glebozn., 1984, 35, 3-10.

54. Gołębiowska K., Mikrobiologia rolnicza, PWRiL, Warszawa, 1975, 99.

55. Gotoh S., Reduction processes in waterlogged soils with special reference to transformation of nitrate, manganese, and iron, Bull. Kyushu Agric. Exp. Stn., 1973, 16, 669.

56. Gotoh S., Onikura Y., The production of organic acids in waterlogged soils in the presence of organic matter under laboratory conditions, Bull. Kyushu Agric. Exp. Stn., 1967, 12, 235.

57. Gotoh S., Onikura Y., The production of organic acids in the presence of rice straw in relation to the growth and yield of rice plant using pot culture technique, Bull. Kyushu Agric. Ex. Stn., 1970, 13, 173.

58. Gotoh S., Onikura Y., Organic acids in a flooded soil receiving added rice straw and their effect on the growth of rice, Soil Sci. Plant Nutr., 1971, 17, 1.

59. Gotoh S., Patrick W. H., Transformation of manganese in a waterlogged soil as effected by redox potential and pH, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1972, 36, 738.

60. Gotoh S., Patrick W. H., Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1974, 38, 66.

61. 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. Plant Nutr., 1966, 12, 230.

62. Grable A. R., Siemer E. G., Effects of bulk density, aggregate size, and water suction on oxygen diffusion, redox potentials, and elongation of corn roots, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1968, 32, 180.

63. Hammann R., Ottow J. C. G., Reductive dissolution of Fe_2O_3 by saccharolytic Clostridia and Bacillus polymyxa under anaerobic conditions, Z. Pfl. Bodenkd., 1974, 137, 108.

64. Harter R. D., McLean E. O., The effect of moisture level and incubation time on the chemical equilibria of a Toledo clay loam soil, Agron. J., 1965, 57, 583.

65. Hattori T., Microbial Life in the Soil, An Introduction, Marcel Dekker, New York, 1973.

66. Herms U., Brümmer G., Solubility of heavy metals in waste deposits and soils as related to pH value, redox conditions and nutrient status (Ge.), Mitteilgn. Dtsch. Bodenkd. Gesellsch., 1978, 27, 23.

67. Herms U., Brümmer G., The influence of organic matter on solubility of heavy metals (Ge.), Mitteilgn. Dtsch. Bodenkd. Geselisch., 1978, 27, 181.

68. Herms U., Brümmer G., The influence of redox conditions on solibility of heavy metals in soils and sediments (Ge.), Mitteilgn. Dtsch. Bodenkd. Gesellsch., 1979, 29, 533.

69. Hesse P. R., A Textbook of Soil Chemical Analysis, John Murray, England, 1971.

70. Hoeks J., Changes in composition of soil air near leaks in natural gas mains, Soil Sci., 1972, 113, 46.

71. Hoeks J., Effect of leaking natural gas on soil and vegetation in urban areas, Pudoc. Centre for Agricultural Publishing and Documentations, Wageningen, 1972.

72. Holford I. C. R., Patrick W. H., Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43, 292.

73. Ishizawa S., Note on nitrate reduction in Rhizobia, Soil Sci. Plant Nutr., 1980, 26, 447.

74. Jenne E. A., Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water. The significant role of hydrous Mn and Fe oxides, Adv. Chem. Ser., 1968, 73, 337.

75. Jones L. W., Bishop N. I., Simultaneous measurement of oxygen and hydrogen exchange from the blue-green alga Anabaena, Plant Physiol., 1976, 57, 659.

76. Jugsujinda A., Patrick W. H., Growth and nutrient uptake by rice in a flooded soil under controlled aerobic-anaerobic and pH conditions, Agron. J., 1977, 69, 705.

77. Kimura M., Wada H., Takai Y., The studies on the rhizosphere of paddy rice. 6. The effects of anaerobiosis on microbes, Soil Sci. Plant Nutr., 1979, 25, 145.

78. Khalid R. A., Patrick W. H., Peterson F. J., Relationship between rice yield and soil phosphorus evaluated under aerobic and anaerobic conditions, Soil Sci. Plant Nutr., 1979, 25, 155.

79. Konecka-Betley K., Zagadnienie żelaza w procesie glebotwórczym, Rocz. Glebozn., 1968, 19, 51.

80. Layzell D. B., Rainbird R. M., Atkins C. A., Pate J. S., Economy of photosynthate use in nitrogen-fixing legume nodules, Plant Physiol., 1979, 64, 888.

81. Liebl K. H., Seiler W., CO and H_2 destruction at the soil sufrace, [w:] "Microbiol Production and Utilization of Gases", Schlegel H. G., Gottschalk G., Pfennig N. (red.), Goltze, Göttingen, 1976, 215.

82. Ling Chang, Huan Shi-zhen, Tang Long-fei, Liu Zhung-Zhu, Studies on nitrogen fixation by assiociation of rice and bacteria, [w:] "Proc. Symp. Paddy Soil China", Nanjing, China 1980, Institut Soil Sci., Academia Sinica, red., Science Press Beijing-Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, 30.

83. Lindsay W. L., Chemical Equilibria in Soils, John Wiley and Sons, New York, 1979.

84. Marszewska-Ziemięcka J. Mikrobiologia gleby i nawozów organicznych, PWRiL, Warszawa, 1969.

85. McBridge M. B., Blasiak J. J., Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43, 866.

86. Meek B. D., Grass L. B., Redox potential in irrigated desert soils as an indicator of aeration status, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1975, 39, 870.

87. Mitsui S., Kumazawa K., Hishida T., The growth of rice plant with the use of poor drained soil as affected by the accumulation of volatile organic acids. 2. J. Sci. Soil Manure, 1959, 30, 411.

88. Mitsui S., Kumazawa K., Mukai N., The growth of rice plant on poorly drained soil as affected by accumulation of volatile organic acids, J. Sci. Soil Manure, 1959, 30, 345.

89. Moraghan J. T., Ayotode K. A., The influence of added organic matter on certain processes occurring in anaerobically incubated soils, [w:] "Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.", Adelaide, Australia, 1968, 4, 699.

90. Moraghan J. T., Patrick W. H., Selected metabolic processes in a submerged soil at controlled pH values, [w:] "Trans. 10th Int. Congr. Soil Sci.", Moscow, USSR, 1974, Nauka, Moscow, 1974, 2, 264.

91. Munch J. C., Hillebrand Th., Ottow J. C. G., Transformations in the Fe_o/Fe_d ratio of pedogenic iron oxides affected by ironreducing bacteria, Can. J. Soil Sci., 1978, 58, 475.

92. Munch J. C., Ottow J. C. G., Model experiments on the mechanism of bacterial iron-reduction in waterlogged soils, Z. Pfl. Bodenkd., 1977, 140, 549.

93. Munch J. C., Ottow J. C. G., Preferential reduction of amorphous to cristalline iron oxides by bacterial activity, Soil Sci., 1980, 129, 15.

94. Munch J. C., Ottow J. C. G., Effect of cell contact and iron(III)-oxide on bacterial iron reduction, Z. Pfl. Bodenkd., 1982, 145, 66.

95. Ng Siew Kee, Bloomfield C., The effect of flooding and aeration on the mobility of certain trace elements in soils, Pl. Soil, 1962, 16, 108.

96. Non-symbiotic nitrogen fixation and organic matter in the tropics, Symposia papers 1, 12th Int. Congr. Soil Sci., Delhi, India, 1982.

97. Ohyama T., Kumazawa K., Nitrogen assimilation in soybean nodules. 3. Effects of rhizosphere pO_2 on the assimilation of $^{15}N_2$ in nodules attached to intact plants, Soil Sci. Plant. Nutr., 1980, 26, 321.

98. Ottow J. C. G., Influence of nitrate, chlorate, sulphate, iron oxide forms and growth conditions on the rate of bacterial reduction of iron (Ge.), Z. Pfl. Bodenkd., 1969, 124, 238.

99. Ottow J. C. G., Selection, characterization and iron reducing capacity of nitrate reductaseless (nit^-) mutants of iron reducing bacteria, Z. Allg., Microbiol., 1970, 10, 55.

100. Ottow J. C. G., Bacterial mechanism of iron reduction and gley formation, [w:] "Trans. Comm. V and VI of the Int. Soc. Soil. Sci. Pseudogley and Gley", Schlichting E., Schwertmann U. (red.), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973, 29.

101. Ottow J. C. G., Mechanisms of bacterial iron-reduction in flooded soils, [w:] "Proc. Symp. Paddy Soils China", Nanjing, China 1980, Institut Soil Sci., Academia Sinica, Ed., Science Press Beijing--Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, 330.

102. Ottow J. C. G., Munch J. C., Mechanisms of reductive transformations in the anaerobic microenvironment of hydromorphic soils, [w:] "Environ. Biogeochemistry and Geomicrobiology. Vol. 2. The terrestrial environment". Krumbein W. E. (red.), Ann Arbor Sci. Publ. Inc., Mich., 1978, 483.

103. Pal S. S., Barik S., Sethunathan N., Effects of benomyl on iron and manganese reduction and redox potential in flooded soil, J. Soil Sci., 1979, 30, 155.

104. Pankhurst C. E., Sprent J. I., Effects of water stress on the respiratory and nitogen-fixing activity of soybean root nodules, J. Exp. Bot., 1975, 26, 287.

105. Pasricha N. S., Ponnamperuma F. N., Influence of salt and alkali on ionic equilibria in submerged soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40, 374.

106. Patrick W. H., Extractable iron and phosphorus in submerged soil as affected by redox potential, [w:] "Trans. 8th Int. Congr. Soil Sci.", Bucharest, Rumunia, 1964, IV, 605.

107. Patrick W. H., Critique of "Measurment and prediction of anaerobiosis in soils" by L. M. Stolzy and H. Flühler, [w:] "Nitrogen in the Environmennt, Vol. 1. Nitrogen Behaviour in Field Soil". Nielsen D. R., McDonald J. G. (red.), Acad. Press, New York, SanFrancisco, London, 1978, 449.

108. Patrick W. H., The role of inorganic redox systems in controliing reduction in paddy soils, [w:] "Proc. Symp. Paddy Soils China", Nanjing China 1980. Institut Soil Sci., Academia Sinica, Ed., Science Press Beijing-Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, 107.

109. Patrick W. H., Delaune R. D., Antie D. A., Transformation of added phosphate in flooded soil, [w:] "Trans. 10th Int. Congr. Soil Sci.", Moscow, USSR, 1974, IV, 296.

110. Patrick W. H., Fontenot W. J., Growth and mineral composition of rice at various soil moisture tensions and oxygen levels, Agron. J., 1976, 68, 325.

111. Patrick W. H., Hendersen R. E., A method for controlling redox potential in packed soil cores, Soil Sci. Soc. Am. J., 1981, 45, 35.

112. Patrick W. H., Mikkelsen D. S., Plant nutrient behavior in flooded soil, [w:] "Fertilizer Technology and Use", 2nd Ed., Soil Science Society of America, Madison, Wisc., 1971, 187.

113. Patrick W. H., Turner F. T., Effect of redox potential on manganese transformations in waterlogged soils, Nature, 1968, 220, 476.

114. Patrick W. H., Wyatt R., Soil nitrogen loss as a result of alternate submergence and drying, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1964, 28, 647.

115. Pilot L., Patrick W. H., Nitrate reduction in soils: effect of soil moisture tension, Soil Sci., 1972, 114, 312.

116. Ponnamperuma F. N., The chemistry of submerged soils, Adv. Agron., 1972, 24, 29.

117. Ponnamperuma F. N., Some aspects of the physical chemistry of paddy soils, [w:] "Proc. Symp. Paddy Soils China", Nanjing, China 1980. Institut Soil Sci., Academia Sinica, Ed., Science Press Beijing-Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, 59.

118. Ponnamperuma F. N., Loy T. A., Tianco E. M., Redox equilibria in flooded soils. 2. The manganese oxide systems, Soil Sci., 1969, 108, 48.

119. Ponnamperuma F. N., Martinez E., Loy T., Influence of redox potential and partial pressure of carbon dioxide on pH values and the suspension effect of flooded soils, Soil Sci., 1966, 101, 421.

120. Ponnamperuma F. N., Loy T. A., Tianco E. M., Redox equilibria in flooded soils. 2. The manganese oxide systems, Soil Sci., 1969, 108, 48.

121. Postgate J. R., Recent advances in the study of the sulfate reducing bacteria, Bacteriol. Rev., 1965, 29, 425.

122. Proc. Symp. Paddy Soils China, Nanjing, China 1980. Institut Soil Sci., Academia Sinica, Ed., Science Press Beijing-Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.

123. Pseudogley and Gley, Trans. Comm. V and VI of the Int. Soc. Soil Sci., Schichting E., Schwertmann U. (red.), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973.

124. Racz G. J., Release of P in organic soils under aerobic and anaerobic conditions, Can. J. Soil Sci., 1979, 59, 337.

125. Randhawa N. S., Katyal J. C., Micronutrients management for submerged rice soils, [w:] "Trans. 12th Int. Congr. Soil Sci.", New Delhi, India, 1982, Vertisols and Rice Soils of the Tropics, Symposium papers II, 192, New Delhi 1982.

126. Reddy C. N., Patrick W. H., Effect of redox potential on the stability of zinc and copper chelates in flooded soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41, 729.

127. Reddy K. R., Patrick W. H., Effect of alternate aerobic and anaerobic conditions on redox potential, organic matter decomposition and nitrogen loss in a flooded soil. Soil Biol. Biochem., 1975, 7, 87.

128. Reddy K. R., Patrick W. H., Nitrogen fixation in flooded soil, Soil Sci., 1979, 128, 80.

129. Reddy K. R., Rao P. S. C., Patrick W. H., Factors influencing oxygen consumption rates in flooded soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44, 741.

130. Rolston D. E., Fried M., Goldhamer D. A., Denitrification measurement directly from nitrogen and nitrous oxide gas fluxes, Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40, 259.

131. Rolston D. E., Hoffman D. L., Toy D. W., Field measurement of denitrification. 1. Flux of N_2 and N_2O, Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42, 863.

132. Ross D. J., Some factors influencing the estimation of dehydrogenase activities of some soils under pasture, Soil Biol. Biochem., 1971, 3, 97.

133. Ruiz-Argüso T., Hanus J., Evans H. J., Hydrogen production and uptake by pea nodules as affected by strains of Rhizobium leguminosarum, Arch. Microbiol., 1978, 116, 113.

134. Ryden J. C., Lund L. J., Focht D. D., Direct in-field measurement of nitrous oxide flux from soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42, 731.

135. Ryden J. C. Lund L. J., Letey J., Focht D. D., Direct measurements of denitrification loss from soil. 2. Development and application of field methods, Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43, 110.

136. Savant N. K., Ellis R., Changes in redox potential and phosphorus availability in submerged soil, Soil Sci., 1964, 98, 388.

137. Schlichting E., Schweikle V., Pfaff B., The evaluation of long lasting O_2-deficiency in soils from nutrient analyses, Z. Pfl. Bodenkd., 1979, 142, 537.

138. Schubert K. R., Evans H. J., Hydrogen evolution: a major factor affecting the efficiency of nitrogen fixation in nodulated symbionts, [w:] "Proc. Nation. Acad. Sci. USA", 1976, 73, 1207.

139. Seiler W., The influence of the biosphere on the atmospheric CO and H_2 cycles, [w:] "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology, Vol. 3. Methods, Metals and Assessment", Krumbein W. E. (red.), Ann Arbor, Michigan, 1978, 773.

140. Seiler W., Liebl K. H., Stohr W. T., Zakosek H., CO and H_2 evolution in soils, Z. Pfl. Bodenkd., 1977, 140, 257.

141. Sims J. L., Patrick W. H., The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH, Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42, 258.

142. Skerman V. B. D., MacRae I. C., The influence of oxygen on the reduction of nitrate by adapted cells of Pseudomonas denitrificans, Can. J. Microbiol., 1957, 3, 505.

143. Smith G. J., Chalk P. M., Gaseous, nitrogen evolution during nitrification of ammonia fertilizer and nitrite transformations in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44, 277.

144. Smith J. H., Gilbert R. G., Miller J. B., Redox potentials in a cropped potato processing waste water disposal field with a deep water table, J. Environ. Qual., 1978, 7. 571.

145. Soil Classification. A Comprehensive System. 7th Approximation. U. S. Dep. of Agriculture, 1980.

146. Sokolova T. A., Polteva R. N., The study of iron-manganese concretions from a strongly podzolic soil profile, [w:] "Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.", Adelaide, Australia, 1968, 4, 459.

147. Sommers L. E., Lindsay W. L., Effect of pH and redox potential on predicted heavy-chelate equilibria in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43, 39.

148. Stępniewska Z., Zmiany potencjału redoks, odczynu oraz zredukowanych form żelaza i manganu w glebach o zróżnicowanym natlenieniu i wilgotności. Praca doktorska, Akademia Rolnicza w Lublinie, 1979.

149. Stępniewski W., Wpływ nawożenia mineralnego i nawadniania gleby uprawnej na jej natlenienie. Praca doktorska, Akademia Rolnicza w Lublinie, 1975.

150. Stępniewski W., Gliński J., Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego, Probl. Agrof., 1984, 42.

151. Stępniewski W., Gliński J., Reakcja roślin na stan aeracji gleby. Probl. Agrof. 1984, 45.

152. Stumm W., Morgan J. J., Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, Wiley Inter--science, New York, 1970.

153. Takai Y., Kamura T., The mechanism of reduction in waterlogged paddy soil, Folia Microbiol., 1966, 11, 304.

154. Tanner C. B., Wengel R. W., An air permeameter for field and laboratory use, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1957, 21, 663.

155. Tate R. L., Effect of flooding on microbial activities in organic soils: carbon metabolism, Soil Sci., 1979, 128, 267.

156. Trans. 12th Int. Congr. Soil Sci., New Delhi, India, 1982. Vertisols and Rice Soils of the Tropics, Symposium papers II, New Delhi 1982.

157. Trought M. C. T., Drew M. C., The development of waterlogging damage in wheat seedlings (Triticum aestivum L.). 1. Shoot and root growth in relation to changes in the concentrations of dissolved gases and solutes in the soil solution, Pl. Soil, 1980, 54, 55.

urner F. T., Patrick W. H., Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion, [w:] "Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.", Adelaide, Australia, 1968, IV, 55.

159. Van Cleemput O., Patrick W. H., McIlhenny R. C., Formation of chemical and biological denitrification products in flooded soil at controlled pH and redox potential, Soil Biol. Biochem., 1975, 7, 329.

160. Van Cleemput O., Patrick W. H., McIlhenny R. C., Nitrate decomposition in flooded soil under different pH and redox potential conditions, Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40, 55.

161. Watanabe I., Biological nitrogen fixation associated with wetland rice, [w:] "Proc. Symp. Paddy Soil China", Nanjing, China 1980 Institut Soil Sci., Academia Sinica, Ed., Science Press Beijing-Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, 348.

162. Welp G., Herms U., Brümmer G., Influence of soil reaction, redox conditions and organic matter on the phosphate content of soil solutions, Z. Pfl. Bodenkd., 1983, 146, 38.

163. Willett I. R., Redox potentials and pH of two Murrumbidgee irrigation area rice soils during flooding for rice cultivation, CSIRO Division of Soils, Divisional report no. 31, Bibliography, CSIRO, 1978.

164. Wójcikowska-Kapusta A., Zasobność gleb LZW w wybrane mikroelementy ze szczególnym uwzględnieniem możliwości ich akumulacji i zmian rozpuszczalności. Praca doktorska, Akademia Rolnicza w Lublinie, 1982.

165. Yamane I., Metabolism in muck paddy soil. 2. Determination of gases evolved from paddy field. Estimation of decomposable organic matter, Soil Pl. Food, 1958, 4, 25.

166. Yamane I., Eh-pH diagrams of iron systems in relation to flooded rice soils, Rep. Inst. Agr. Res., Tohoku Univ., 1970, 21, 39.

167. Yamane I., Eh-pH diagrams of manganese systems in relation to flooded soils, Rep. Inst. Agr. Res., Tohoku Univ., 1973, 24, 1.

168. Yamane I., Okazaki M., Chemical properties of submerged rice soils, [w:] "Trans. 12th Int. Congr. Soil Sci.", New Delhi, India, 1982, Symp. Papers II, 143.

169. Yamane I., Sato K., Decomposition of organic acids and gas formation in flooded soils, Soil Sci. Plant Nutr., 1963, 9, 32.

170. Yamane I., Sato K., Decomposition of glucose and gas formation in flooded soil, Soil Sci. Plant Nutr., 1964, 10, 127.

171. Yamane I., Sato K., Effect of temperature on the decomposition of organic substances in flooded soil, Soil Sci. Plant Nutr., 1967, 13, 94.

172. Yamane I., Sato K., Initial rapid drop of oxidation-reduction potential in submerged air-dried soils, Soil Sci. Plant Nutr., 1968, 14, 68.

173. Yoshida T., Takai Y., Del Rosario D. C., Molecular nitrogen content in a submerged rice field, Pl. Soil, 1975, 42, 653.

174. Yoshinari T., Knowles R., Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitryfying bacteria, Biochem. Biophys. Res. Commun., 1976, 69, 705.

175. Yu Tian-ren, Oxidation-reduction properties of paddy soils, [w:] "Proc. Symp. Paddy Soils China", Nanjing, China 1980. In-

stitut Soil Sci., Academia Sinica, Ed., Science Press Beijing-Springer Verlag, Berlin-Heilderberg-New York, 1981, 95.

176. Zablotowicz R. M., Eskow D. L., Focht D. D., Denitrification in Rhizobium, Can. J. Microbiol., 1978, 24, 757.

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty
PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych. 1972.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej. 1972.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach. 1972.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych. 1972.
5. Bogusław Szot - Rozwój właściwości fizycznych materiałów rolniczych. 1972.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb. 1973.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb. 1973.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż. 1973.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych. 1973.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa. 1973.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb. 1974.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa. 1974.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie. 1974.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb. 1975.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb. 1975.
16. Jan Gliński, Zofia Stępniewska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych. 1975.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwięzłość gleby jako czynnik środowiska rozwoju roślin. 1975.
18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz - Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych. 1975.

19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposoby opisywania agregacji gleby. 1976.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pala - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin. 1976.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku. 1976.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno-porowatych i metody ich pomiaru. 1976.
23. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Wykorzystanie syntetycznych środków do ulepszania gleb. 1977.
24. Ludomir Pavel, Stanisław Uziak - Metody badania składu i właściwości mineralnych wysokodyspersyjnych składników gleb. 1977.
25. Małgorzata Dąbek-Szreniawska, Maria Drążkiewicz - Zagadnienie sorbcji mikroorganizmów w glebach. 1977.
26. Ryszard Turski, Henryk Domżał, Anna Słowińska-Jurkiewicz, Jan Hodara - metody badania i wskaźniki oceny agrofizycznego efektu działania narzędzi uprawowych na glebę. 1977.
27. Jan Kossowski, Ewa Sikora - Cieplne właściwości gleb i metody ich wyznaczania. 1978.
28. Edmund Ślusarczyk, Ewa Kośmider - Potencjał wody w glebie i roślinie oraz metody jego oznaczania. 1978.
29. Bogusław Szot, Jerzy Tys - Przyczyny osypywania się nasion roślin oleistych i strączkowych oraz metody oceny tego zjawiska. 1979.
30. Jolanta Kaniewska, Piotr Kowalik - Numeryczne równania przepływu wody w glebie. 1979.
31. Marek Malicki - Przegląd metod pomiaru wilgotności gleb i oceny ich przydatności w badaniach polowych. 1979.
32. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Przewodnictwo wodne gleby w strefie nienasyconej i metody jego pomiaru. 1980.
33. Bogusław Szot, Józef Horabik - Zagadnienia mechaniki ośrodków sypkich pochodzenia roślinnego. 1980.
34. Jerzy Szczypa, Jerzy Czajkowski - Stabilność układów zdyspergowanych a procesy flokulacji i aglomeracji. 1980.
35. Stanisław Dąbrowski, Józef Grochowicz, Wiktor Pietrzyk - Elekryczne właściwości nasion i ich praktyczne wykorzystanie. 1981.
36. Słownik agrofizyczny. Praca zbiorowa. 1981.
37. Piotr Staszczuk, Andrzej Waksmundzki - Właściwości warstewek hydratacyjnych na powierzchni ciał stałych. 1981.

38. Grażyna Skubisz - Zagadnienia sprężystości źdźbła zbóż. 1982.
39. Jan Gliński, Witold Stępniewski, Stanisław Łabuda - Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. 1983.
40. Jerzy Lipiec - Możliwość oceny przewodnictwa wodnego gleb na podstawie ich niektórych właściwości. 1983.
41. Ryszard Walczak - Modelowe badania zależności retencji wodnej od parametrów fazy stałej gleby. 1983.
42. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego. 1983.
43. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Proces przemieszczania ziarna w przenośnikach śrubowych i zbierakowych. 1984.

Problemy Agrofizyki można nabyć w księgarni
OR PAN PAŁAC KULTURY I NAUKI,
00-901 Warszawa