

ZBIGNIEW PRUSINKIEWICZ, ALEKSANDRA KWIATKOWSKA,  
URSZULA POKOJSKA

‘ZMIANY ODCZYNU I BUFOROWOŚĆ GLEB W ŚWIETLE  
KILKULETNIICH SYMULACYJNYCH DOŚWIADCZEŃ  
TERENOWYCH NAD SKUTKAMI KWAŚNYCH DESZCZÓW\*

Zakład Gleboznawstwa, Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu

WSTĘP

Zagadnienia odczynu gleb, intensywnie studiowane w pierwszych dekadach naszego stulecia, stawały się z czasem coraz mniej atrakcyjnymi tematami badawczymi. Mogłoby się zdawać, że ten rozdział nauki o glebie został już w zasadzie zamknięty. Dopiero pojawiające się ostatnio kłęski ekologiczne, spowodowane kwaśnymi deszczami, wzmogły ponownie zainteresowanie gleboznawców tą problematyką. Uwagę badaczy skupiają obecnie buforowe właściwości gleb, określające odporność (lub podatność) gleb na „kwaśną degradację” [1, 8].

Układy buforowe są w podręcznikach chemii [3] definiowane jako mieszaniny (roztwory) zdolne do utrzymywania mniej więcej stałego stężenia jonów wodorowych (pH) w środowisku. Zdolność danego roztworu do buforowania określa się w chemii jako pojemność buforową ( $\beta$ ) i wyraża wzorem:

$$\beta = \frac{\Delta C}{\Delta \text{pH}} \quad (1)$$

gdzie:

$\Delta C$  — ilość moli mocnego kwasu (lub mocnej zasady) dodana do roztworu,  
 $\Delta \text{pH}$  — stwierdzona przy tym zmiana pH roztworu.

Niekiedy pojemność buforową wyraża się ilością moli mocnego kwasu (lub mocnej zasady) potrzebną do zmiany wartości pH o jednostkę. W obu przypadkach nie wolno zapominać o logarytmicznym charakterze skali pH.

Definiując układy buforowe chemicy myślą przede wszystkim o prostych układach jednofazowych (roztworach rzeczywistych) i związkach chemicznych łatwo rozpuszczalnych, reagujących ze sobą prawie natychmiastowo, co powo-

\* Badania prowadzono w ramach programu CPBP-04.10.07.

duje, że czynnik czasu może być na ogół pomijany. Ten sposób pojmowania buforowości bywa jednak przez niektórych autorów przenoszony bez odpowiednich ograniczeń także na gleby, to jest na bardzo złożone, poliheterodispersyjne układy trójfazowe, w których część reakcji pomiędzy fazą stałą a roztworem glebowym przebiega bardzo powoli. Tylko reakcje wymiany jonowej zachodzą w glebach z dużą szybkością. Powolność innych reakcji zmusza do uwzględniania ich kinetyki, a więc czynnika czasu ( $t$ ); biorąc pod uwagę także wspomnianą zależność od pH, można pojemność buforową ( $\beta$ ) wyrazić następująco:

$$\beta = f(\text{pH}, t) \quad (1a)$$

Do badaczy szczegółowo zajmujących się problematyką buforów glebowych należą Van Breemen i wsp. [8] oraz Ulrich i wsp. [2, 7], którzy opublikowali odpowiednie charakterystyki dla kilku buforów (tab. 1). Przytoczone w tabeli 1 dane tych autorów nie wystarczają jednak do wyjaśnienia przebiegu reakcji zakwaszania gleb i buforowania w konkretnych warunkach terenowych.

Tabela 1

Charakterystyka glebowych układów buforowych [2, 7]  
Characterization of the soil buffer systems [2, 7]

Bufor Buffer	Zakres buforowania Buffering range pH	Pojemność buforowa <sup>1</sup> Buffering capacity	Szybkość reakcji buforowania Rate of buffering reaction
Węglanowy	8,0 – 6,2	150 kmol H <sup>+</sup> . % CaCO <sub>3</sub> <sup>2</sup> 300 kmol H <sup>+</sup> % CaCO <sub>3</sub>	uwarunkowana rozpuszczaniem CaCO <sub>3</sub>
Krzemianowy	6,2 – 5,0	przeciętnie 75 kmol H <sup>+</sup> . % krzemianów	0,2 – 2 kmol H <sup>+</sup> . ha <sup>-1</sup> . rok <sup>-1</sup>
Wymiany jonowej	5,0 – 4,2	zależy od PWK gleby i wartości V	bardzo duża
Glinowy	4,2 – 2,8	przeciętnie 100–150 kmol H <sup>+</sup> . % frakcji ilastej	dziesiąte części kmola H <sup>+</sup> . ha <sup>-1</sup> . rok <sup>-1</sup> przy uwalnianiu Al z sieci krystalicznej minerałów ilastych; kilka kmoli H <sup>+</sup> . ha <sup>-1</sup> . rok <sup>-1</sup> przy rozpuszczaniu zasadowych zwią- zków glinu np. Al(OH) <sub>3</sub>
Żelazowy	3,8 – 2,4	270 kmol H <sup>+</sup> . % Fe <sup>4+</sup>	

<sup>1</sup> Odnosi się do warstwy gleby o miąższości 1 dm, gęstości objętościowej 1,5 g.cm<sup>-3</sup> i powierzchni 1 ha.

<sup>2</sup> Dotyczy reakcji buforowania kwasu węglowego.

<sup>3</sup> Dotyczy reakcji buforowania silnych kwasów.

<sup>4</sup> Fe podlegające ekstrakcji w obecności podsiarczynu sodu.

Celem kilkuletnich eksperymentów opisanych w niniejszej publikacji było uzyskanie informacji o zjawiskach określających w terenie\* podatność gleb na zakwaszanie i charakteryzujących sam przebieg zakwaszania trzech wybranych podłoży, systematycznie poddawanych wpływom symulowanych kwaśnych deszczów. Kolejnym zadaniem było opracowanie probabilistycznych modeli, wyrażających przebieg zmian pH w zakwaszanych podłożach w formie funkcji matematycznych przydatnych do obliczeń i porównań odporności tych podłoży na zakwaszanie.

Podłoża wybrane do doświadczeń reprezentują dość szerokie spektrum gleb, gdyż różnią się uziarnieniem, zawartością próchnicy, obecnością węglanów, pojemnością sorpcyjną, stopniem wysycenia zasadami itd.

### MIEJSCE BADAŃ, MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie prowadzono w Borach Tucholskich w nadleśnictwie Czersk. Pod względem geomorfologicznym teren przedstawia sandrową równinę ukształtowaną w schyłkowej fazie ostatniego zlodowacenia (Vistulianu). Okolica jest wolna od bezpośrednich wpływów dużych zakładów przemysłowych emitujących do atmosfery tlenki siarki i azotu.

Na oczyszczonej z pniaków powierzchni pozrębowej, na siedlisku boru suchego z przejściem do ubogiej postaci suboceanicznego boru świeżego, wykopano długie (ok. 37 m) rowy (pasy) o kwadratowym przekroju 50 cm x 50 cm. Pięć rowów wypełniono gliną (G) zawierającą niewielką (średnio 1,5%) domieszkę  $\text{CaCO}_3$ . Dalszych 5 rowów wypełniono murszem (M) o zawartości około 35% materii organicznej. Na pięciu kolejnych pasach pozostawiono naturalną, piaskową glebę rdzawą (P), z powierzchni której usunięto tylko próchnicę nadkładową.

Każdy z przygotowanych pasów podzielono na 3 równe, 12-metrowe odcinki. Środkowe części pozostawiono jako warianty kontrolne, a na obydwu skrzydłach rozmieszczono warianty zraszane co miesiąc (z wyjątkiem miesięcy zimowych) roztworami  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  w stosunku molowym 2:1. Zastosowano 2 stężenia kwasów\*\*: 0,045 M (wariant 1) oraz 0,225 M (wariant 2). Na metr kwadratowy stosowano każdorazowo 1,5 litra roztworu (1 l  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$  l  $\text{HNO}_3$ ), co odpowiada 1,5 mm opadu. Kontrolne części pasów były równocześnie polewane takimi samymi porcjami wody z pobliskiej studni głębinowej (tab. 2).

Przed rozpoczęciem zraszania posadzono na pasach sadzonki kilku gatunków drzew leśnych. Szczegółowa analiza wpływu symulowanych kwaśnych deszczów na rozwój tych sadzonek jest przedmiotem oddzielnych opracowań [5, 6].

\* Buforowość gleb oznacza się zwykle metodą miareczkową w laboratorium, przy czym z reguły nie uwzględnia się czynnika czasu.

\*\* Dla uzyskania jednoznacznych wyników eksperymentu w krótkim, 4-letnim okresie badań zdecydowano się na duże stężenia kwasów.

Tabela 2

Skład chemiczny wody używanej do rozcieńczania kwasów  
Chemical composition of water used for the acids dilution

Pierwiastek Element	mg. dm <sup>-3</sup>	mval. dm <sup>-3</sup>	
Ca	38,48	1,93	
Mg	2,43	0,20	
K	1,44	0,04	
Na	5,20	0,23	
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,16	0,02	
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,00	0,00	pH wody 7.60
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00	0,00	

Twardość ogólna (od soli Ca i Mg) = 5.9° n [woda miękka]  
Total water hardness

Od kwietnia 1987 (początek doświadczenia) do listopada 1990 r. (koniec eksperymentu terenowego) zraszanie powierzchni doświadczalnych przeprowadzono 27 razy i wykonano 31 serii pomiarów pH w wodzie i 1 M KCl. Pomiarów niektórych wariantów (P1, M1, G1, G2a) zakończono o rok wcześniej. W trakcie całego doświadczenia nie stosowano żadnych nawozów poza opisanymi roztworami kwasów.

Odczyn mierzono w powierzchniowych (5 cm) próbkach badanych substratów pobieranych każdorazowo przed dodaniem kwasów. Pomiarów pH wykonywano w odstępach miesięcznych elektrodą szklaną w 25 powtórzeniach (nie w próbkach mieszanych). Do kalibrowania pH-metru stosowano wyłącznie legalizowane roztwory buforowe. Z uzyskanych rezultatów obliczono wartości średnich arytmetycznych, odchylenia standardowe, regresje krzywoliniowe oraz wskaźniki korelacji krzywoliniowej. Ze względu na oszczędność miejsca w publikacji pominięto wyniki pomiarów  $pH_{KCl}$ , które do rozpatrywanych zagadnień nie wniosły istotnych uzupełnień.

## WYNIKI

### UTWORY BEZWĘGLANOWE

W tabelach 3 i 4 przedstawiono uśrednione ( $n=25$ ) wyniki comiesięcznych pomiarów odczynu piasku i murszu oraz standardowe odchylenia tych średnich ( $\sigma$ ). Można zauważyć, że szybkość obniżania się wartości pH jest po pierwszych dawkach kwasów dość duża, a następnie maleje. Taki przebieg zakwaszania substratów spowodowany jest częściowo logarytmicznym charakterem skali pH, a częściowo wynika z działania buforów.

Przeprowadzone próby wykazały, że zmiany odczynu permanentnie zakwaszanych gleb bezwęglanowych dadzą się dość dobrze aproksymować za pomocą funkcji podwójnie wykładniczej typu:

$$Y = A \times \exp(-B \times X) + C \times \exp(-D \times X) + E \quad (2)$$

gdzie:

Y — wartość pH,

X — sumaryczna liczba jednakowych dawek kwasu,

A, B, C, D, E — empiryczne współczynniki regresji krzywoliniowej.

Tabela 3

Wpływ symulowanych kwaśnych deszczów na zmiany pH gleby piaskowej  
(1987–1990)Effect of simulated acid rain on the pH changes of sandy soil  
(1987–1990)

Miesiąc doświad- czenia Month of experiment duration	Wariant 0		Wariant 1		Wariant 2	
	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$
0	5,02	0,25	5,02	0,25	5,02	0,25
1	5,02	0,25	4,47	0,25	3,84	0,28
2	5,05	0,24	4,52	0,24	3,93	0,26
3	4,71	0,21	4,40	0,16	3,87	0,20
4	4,75	0,28	4,31	0,25	3,95	0,21
5	4,59	0,20	4,24	0,16	3,90	0,18
6	4,74	0,22	4,27	0,15	3,78	0,22
7	4,72	0,16	4,22	0,12	3,70	0,22
12	4,58	0,14	4,30	0,15	4,10	0,18
13	4,58	0,16	3,96	0,25	3,39	0,32
14	4,66	0,15	4,13	0,15	3,79	0,22
15	4,64	0,14	4,00	0,17	3,70	0,29
16	4,64	0,10	4,15	0,19	3,74	0,27
17	4,48	0,19	3,89	0,23	3,31	0,31
18	4,71	0,14	4,00	0,19	3,56	0,28
19	4,74	0,15	4,05	0,16	3,57	0,21
24	4,54	0,16	4,16	0,13	4,03	0,11
25	4,48	0,15	3,89	0,23	3,07	0,28
26	4,57	0,19	3,97	0,24	3,28	0,27
27	4,44	0,15	3,71	0,16	2,97	0,21
28	4,55	0,20	3,82	0,24	3,19	0,23
29	4,53	0,22	3,90	0,24	3,46	0,29
30	4,47	0,19	3,69	0,22	3,35	0,34
31	4,60	0,15	3,84	0,23	3,54	0,41
32	4,59	0,14			4,06	0,24
37	4,58	0,16			3,67	0,23
38	4,64	0,14			3,22	0,26
39	4,56	0,15			3,84	0,26
40	4,58	0,12			3,64	0,27
41	4,53	0,14			3,64	0,30
42	4,56	0,16			3,70	0,22

Tabela 4

Wpływ symulowanych kwaśnych deszczów na zmiany pH gleby murszowej (1987–1990)  
Effect of simulated acid rain on the pH changes of muck soil (1987–1990)

Miesiąc doświad- czenia Month of experiment duration	Wariant 0		Wariant 1		Wariant 2	
	wartość średnia	odchylenie standardowe	wartość średnia	odchylenie standardowe	wartość średnia	odchylenie standardowe
	mean value $\bar{x}$	standard deviation $\pm \delta$	mean value $\bar{x}$	standard deviation $\pm \delta$	mean value $\bar{x}$	standard deviation $\pm \delta$
0	5,25	0,24	5,25	0,24	5,25	0,24
1	5,25	0,24	4,91	0,21	4,49	0,21
2	5,16	0,16	4,83	0,17	4,10	0,26
3	5,02	0,20	4,85	0,16	3,97	0,24
4	5,07	0,20	4,92	0,17	4,15	0,27
5	5,18	0,21	4,90	0,21	4,09	0,16
6	5,24	0,21	4,86	0,19	3,80	0,32
7	5,20	0,10	4,86	0,17	3,89	0,28
12	5,05	0,15	4,84	0,14	4,13	0,29
13	5,11	0,18	4,69	0,25	3,56	0,48
14	5,15	0,14	4,71	0,20	3,63	0,44
15	5,17	0,22	4,77	0,20	3,57	0,49
16	5,14	0,22	4,77	0,28	3,59	0,36
17	5,07	0,16	4,64	0,27	3,36	0,43
18	5,07	0,19	4,65	0,23	3,44	0,41
19	5,14	0,21	4,84	0,18	3,55	0,39
24	5,14	0,16	4,83	0,22	3,63	0,27
25	4,97	0,16	4,62	0,25	3,31	0,43
26	5,02	0,14	4,65	0,30	3,45	0,52
27	4,91	0,14	4,50	0,25	3,18	0,46
28	4,89	0,13	4,55	0,23	3,20	0,30
29	5,03	0,23	4,63	0,26	3,27	0,42
30	5,08	0,18	4,57	0,23	3,18	0,35
31	5,13	0,11	4,69	0,26	3,29	0,24
37	5,04	0,13			3,62	0,29
38	5,14	0,15			3,56	0,26
39	5,02	0,15			2,99	0,40
40	5,03	0,13			3,59	0,30
41	5,04	0,13			3,40	0,26
42	5,09	0,17			3,42	0,33

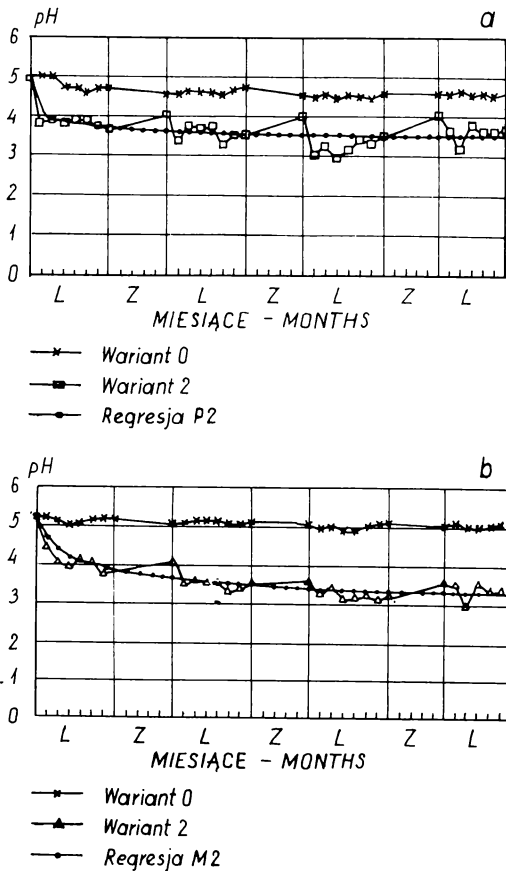
Współczynniki regresji funkcji (2), obliczone dla piasku i murszu z uwzględnieniem poszczególnych wariantów doświadczenia, zestawiono w tabeli 5. Podano tam także kwadraty odpowiednich wskaźników korelacji krzywoliniowej ( $R^2$ ). Na rysunku 1 pokazano przebieg krzywoliniowej regresji na tle punktów empirycznych, przedstawiających wyniki comiesięcznych pomiarów odczynu w piasku i murszu w wariantach silniej zakwaszanych (P2 i M2).

Dane z tabel 3 i 4 oraz rysunku 1 wskazują nie tylko na ogólną tendencję do obniżania się wartości pH w podłożach systematycznie poddawanych wpływom

Tabela 5

Parametry funkcji wykładniczych charakteryzujących zmiany odczynu gleby piaskowej i murszu  
Parameters of the double-exponential equations delineating the pH changes in sandy soil and muck

Parametr Parameter	Piasek — Sand			Mursz — Muck		
	wariant 0	wariant 1	wariant 2	wariant 0	wariant 1	wariant 2
<i>A</i>	0,47140	0,55648	0,99190	0,31016	39,99881	4,62763
<i>B</i>	0,26143	2,09490	6,72306	1,00618	4,79103	1,61665
<i>C</i>	1,88917	1,08296	0,51834	2,32880	1,48615	1,13309
<i>D</i>	0,00073	0,02950	0,10711	0,00141	0,00798	0,08503
<i>E</i>	2,71901	3,37864	3,50928	2,82586	3,44342	3,29604
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,747	0,887	0,548	0,357	0,802	0,860



Rys. 1. Dynamika zmian odczynu badanych gleb (1987–1990); L — okres letni, Z — okres zimowy, a — gleba piaskowa, b — mursz

Fig. 1. pH dynamics of investigated substrata (1987–1990); L — summer period, Z — winter period, a — sandy soil, b — muck

symulowanych kwaśnych deszczów, lecz ujawniają także pewną niestałość tej tendencji. Owa niestałość jest spowodowana po części przez działanie glebowych układów buforowych, a po części przez inne czynniki i zjawiska, których wspólnym efektem jest przynajmniej chwilowe przeciwdziałanie zakwaszaniu. Znaczną rolę zdają się przy tym odgrywać warunki pogodowe, a zwłaszcza okresy wilgotne, sprzyjające rozcieńczaniu i wypłukiwaniu wprowadzanych do gleby kwasów oraz rozpuszczaniu i migracji niektórych bardziej ruchliwych składników stałej fazy gleby.

Wpływ warunków pogodowych uwidacznia się szczególnie wyraźnie po okresach jesienno-zimowych (rys. 1a, b), kiedy w górnych, przesyconych wilgocią warstwach substratów następuje powrót do wyższych wartości pH.

Dane z tabel 3 i 4 ujawniają jeszcze jedną prawidłowość: w miarę wzrostu stężenia jonów wodorowych w roztworach użytych do symulowania kwaśnych deszczów rosną również przeciętne odchylenia standardowe, obliczone na podstawie wyników uzyskanych w powtórzeniach pomiarów pH. Przyczyną jest nie tylko trudna do uniknięcia nierównomierność rozprowadzania kwaśnych roztworów na powierzchni badanych substratów, lecz także przestrzenna (punktowa) zmienność podatności gleb na zakwaszenie. Zagadnienie to będzie omówione szerzej przy rozpatrywaniu wyników zakwaszania gleby zawierającej domieszkę węglanów. Nie ulega jednak wątpliwości, że znaczne rozrzuty wyników stwierdzane w równoległych pomiarach pH muszą być uwzględniane we wszystkich badaniach nad odczynem gleb, zwłaszcza w wieloletnich badaniach monitoringowych.

#### UTWORY Z DOMIESZKĄ WĘGLANÓW

W tabeli 6 przedstawiono uśrednione wyniki ( $\bar{x}$ ) comiesięcznych pomiarów pH marglistego utworu gliniastego. W oddzielnych kolumnach podano dyspersję (odchylenia standardowe  $\sigma$ ) powtórzeń, na których podstawie obliczono wartości średnie.

Łatwo zauważyć, że w wariancie kontrolnym (GO) wahania odczynu są bardzo nieznaczne i przez cały okres badań oscylują blisko wartości początkowej (8,2 pH). Nieco wyraźniejsze są wahania występujące w wariancie G1 (kwas bardziej rozcieńczony). Składają się na nie cyklicznie powtarzające się serie niewielkich spadków pH i powrotów do pierwotnej wartości. W ten sposób manifestuje się regulujące działanie buforu węglanowego neutralizującego (z pewną inercją) wprowadzane kwasy. Wahania tego rodzaju mogą być dość dobrze aproksymowane wielomianem czwartego stopnia:

$$Y = A + B \times X + C \times X^2 + D \times X^3 + E \times X^4 \quad (3)$$

gdzie:

$Y$  — wartość pH,

$X$  — sumaryczna liczba dawek kwasu,



Wpływ symulowanych kwaśnych deszczów na zmiany pH utworu gliniastego z domieszką węglanów (1987–1990)  
 Effect of simulated acid rain on the pH changes of loamy soil with CaCO<sub>3</sub> admixture (1987–1990)

Miesiąc doświadczenia Month of experiment duration	Wariant 0		Wariant 1		Wariant 2a		Wariant 2b	
	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$	wartość średnia mean value $\bar{x}$	odchylenie standardowe standard deviation $\pm \delta$
0	8,28	0,21	8,28	0,21	8,28	0,21	8,28	0,21
1	8,28	0,21	8,28	0,21	8,28	0,21	7,09	0,44
2	8,14	0,22	8,30	0,18	7,97	0,33	6,95	0,50
3	8,21	0,15	8,00	0,23	7,55	0,54	7,03	0,25
4	8,20	0,22	8,03	0,17	7,83	0,24	5,12	0,20
5	8,11	0,27	8,20	0,31	7,57	1,00	6,16	1,13
6	7,99	0,29	8,10	0,32	7,48	1,01	5,81	1,09
7	8,10	0,30	7,87	0,26	7,48	0,82	5,41	0,95
12	8,03	0,20	7,98	0,33	7,53	1,10	6,05	1,01
13	8,17	0,21	7,89	0,33	7,70	0,56	5,05	0,96
14	8,28	0,27	7,95	0,32	7,18	0,87	4,80	0,86
15	8,29	0,33	8,28	0,60	7,55	1,13	5,08	1,13
16	8,33	0,40	8,22	0,30	7,59	0,76	4,36	0,49
17	8,14	0,26	8,42	0,24	7,70	1,11	3,85	0,24
18	8,15	0,21	7,98	0,44	7,25	1,25	5,23	1,08
19	8,25	0,33	8,06	0,36	7,23	1,44	4,74	1,05
24	8,21	0,39	8,27	0,34	7,60	1,08	5,45	1,53
25	8,29	0,30	8,27	0,41	7,78	1,31	6,44	1,37
26	8,30	0,44	8,24	0,39	7,09	1,32	5,63	1,12
27	8,22	0,34	8,38	0,36	7,63	1,00	4,86	1,21
28	8,11	0,15	8,05	0,45	7,05	1,40	5,81	1,39
29	8,11	0,37	7,77	0,49	6,90	1,43	4,59	1,39
30	8,09	0,45	7,94	0,81	6,88	1,54	4,15	0,87
31	8,20	0,37	8,01	0,60	7,28	0,90	3,67	0,31
32	8,12	0,33	8,12	0,48	6,79	1,52	5,22	0,99
37	8,08	0,29					4,57	1,21
38	8,01	0,34					4,73	1,36
39	8,29	0,39					4,63	1,75
40	8,22	0,23					4,66	1,28
41	8,40	0,25					4,27	0,41
42	8,23	0,19					5,39	1,03

*A, B, C, D, E* — empiryczne współczynniki regresji (tab. 7).

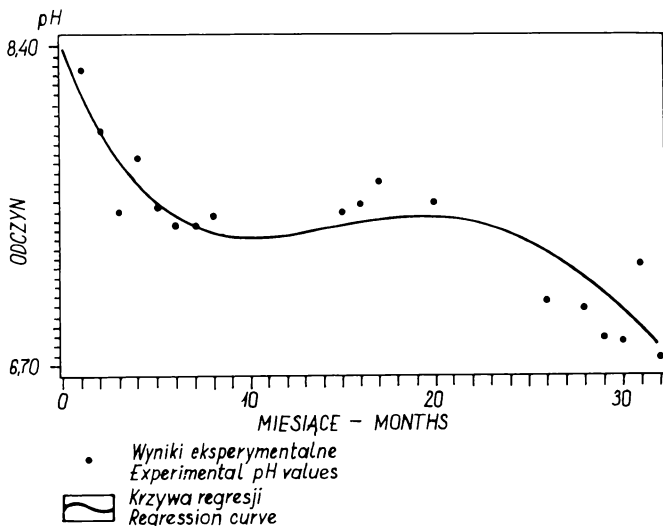
Przebieg obliczonej na podstawie tego równania krzywej regresji wśród roju punktów empirycznych wariantu G1 przedstawia rysunek 2.

Zastosowanie bardziej stężonych kwasów w wariacie G2 spowodowało w węglanowej glinie reakcje dwójakiego rodzaju: w części punktów pomiarowych (wariant G2a) bufor węglanowy nie mógł już przywrócić glebie jej pierwotnego odczynu ( $\text{pH} > 8,0$ ), ale przez szereg miesięcy skutecznie zapobiegał zejściu  $\text{pH}$  poniżej 7,0. Dopiero pod koniec okresu badań uwidoczniła się tendencja do spadku  $\text{pH}$  poniżej tej granicy (rys. 3). Na pozostałej części poletka (wariant G2b) lokalna zawartość węglanów okazała się zbyt mała dla zneu-

Tabela 7

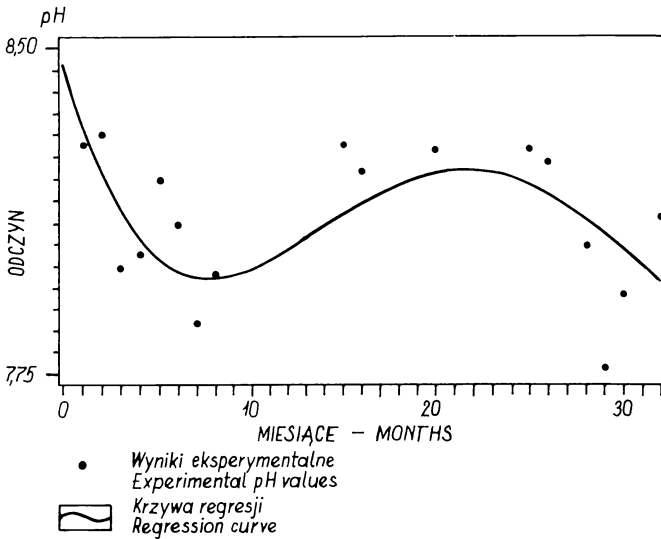
Parametry funkcji wykładniczych i wielomianowych charakteryzujących zmiany odczynu utworu gliniastego  
Parameters of the double-exponential and polynomial equations delineating the pH changes in loamy soil

Parametr Parameter	Funkcje wielomianowe Polynomial			Funkcja wykładnicza Exponential
	wariant 0	wariant 1	wariant 2a	wariant 2b
<i>A</i>	8,34083	8,46602	8,39385	3,99328
<i>B</i>	-0,08583	-0,15390	-0,25051	0,29352
<i>C</i>	0,00940	0,01548	0,02166	17,90313
<i>D</i>	-0,00035	-0,00005	-0,00071	0,00059
<i>E</i>	0,000004	0,000006	0,000007	-12,69446
$R^2$	0,377	0,286	0,657	0,649



Rys. 2. Dynamika zmian odczynu marglistej gliny (1987–1989). Wariant G1

Fig. 2. pH dynamics of calcareous sandy loam (1987–1989). Variant G1



Rys. 3. Dynamika zmian odczynu marglistej gliny (1987–1989). Wariant G2a

Fig. 3. pH dynamics of calcareous sandy loam (1987–1989). Variant G2a

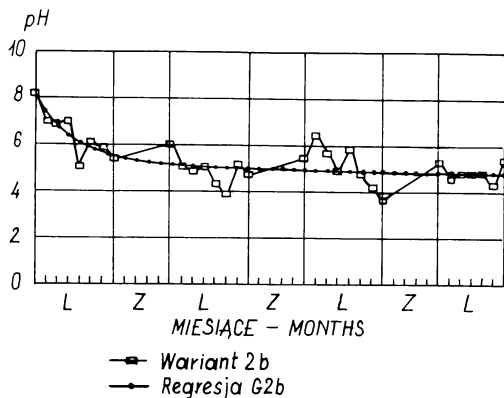
tralizowania całej ilości wprowadzonego kwasu. Po kilku początkowych miesiącach względnie skutecznego buforowania nastąpiło tzw. przełamanie buforu węglanowego i pH, aczkolwiek nie bez przejściowych przyhamowań, zmniejszyło się znacznie poniżej wartości 5,0 (chwilami nawet poniżej 4,0). Matematycznie proces ten można wyrazić funkcją wykładniczą [2], analogicznie jak w substratach bezwęglanowych (tab. 7). Na podkreślenie zasługuje fakt, że i w tym przypadku powrotom do wyższych wartości pH szczególnie sprzyjały wilgotne okresy zimowe (rys. 4), ułatwiające wypłukiwanie kwasów i dyfuzję wyrównującą stężenia jonów w całej masie gleby.

## DYSKUSJA

Z zebranych materiałów wynika, że — chcąc uzyskać informacje o podatności (lub odporności) gleb na zakwaszenie w warunkach terenowych — nie można się ograniczać jedynie do analizowania krzywych miareczkowania (rys. 5). Tego rodzaju wykresy sporządzane dla materiałów glebowych wiążą się głównie z buforowaniem jonowymiennym i węglanowym. Sytuacja w warunkach terenowych jest bardziej złożona i zależy m.in. od następujących czynników:

— od początkowego („naturalnego”) odczynu danego podłoża i od obecności lub braku odpowiednich układów buforowych, zdolnych do funkcjonowania w różnych przedziałach pH (tab. 1);

— od ilości, rodzaju i stężenia wprowadzanych kwasów oraz od czasu trwania ich kontaktu z substratem;



Rys. 4. Dynamika zmian odczynu marglistej gliny (1987–1990). Wariant G2b, L — okres letni, Z — okres zimowy

Fig. 4. pH dynamics of calcareous sandy loam (1987–1990). Variant G2b, L — summer period, Z — winter period

- od zmian wilgotności gleby;
- od przepuszczalności substratu sprzyjającej (lub nie) wypłukiwaniu z podłoża różnych substancji, w tym substancji zakwaszających i buforujących;
- od przestrzennej mikrozmienności substratu;
- od wybiórczego pobierania kationów i anionów przez rośliny;
- od biologicznej aktywności podłoża (produkcja  $\text{CO}_2$ , przemiany związków azotu, siarki) itp.

Decydujące znaczenie ma różnica między początkowym odczynem zakwaszanej gleby ( $a$ ) a odczynem zakwaszającego roztworu ( $c$ ). Różnica ta wyznacza potencjalny (największy możliwy) zakres zakwaszania ( $Z$ ):

$$Z = a - c \quad (4)$$

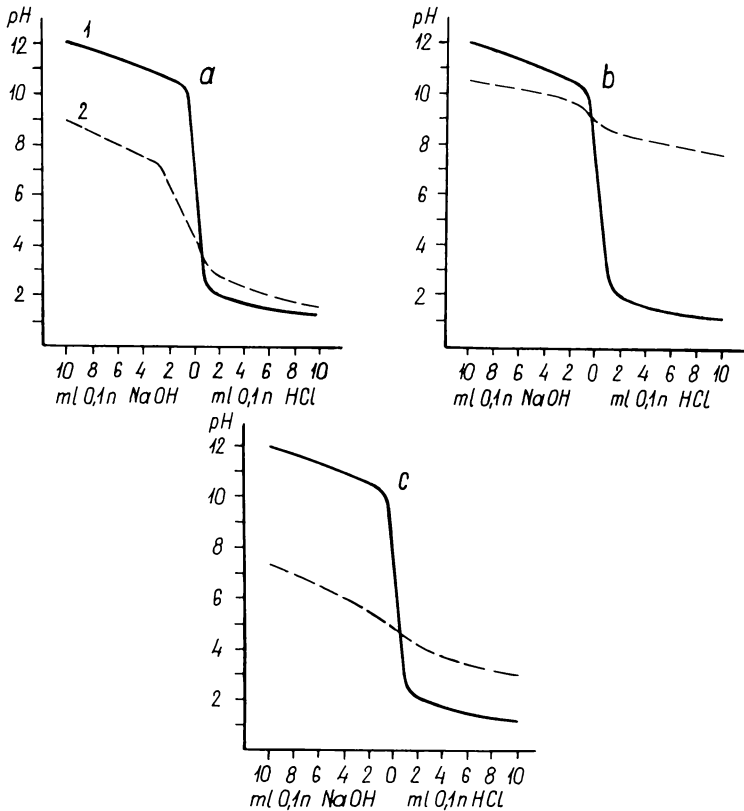
Rzeczywisty stopień zakwaszenia danej gleby ( $D$ ) można określić różnicą:

$$D = a - r \quad (5)$$

gdzie:

- $a$  — początkowe (naturalne) pH danej gleby,
- $r$  — pH obniżone po wprowadzeniu do gleby  $X$  dawek kwasu.

Z zebranych w tej pracy materiałów wynika, że zmierzona chwilowa wartość  $r$  bywa często dość przypadkowa, wobec istnienia trudnych do przewidzenia wahań i skoków odczynu. Bardziej uzasadnione jest wobec tego korzystanie z wyrównanych metodą regresji wartości  $D'$ , obliczonych dla danego  $X$  na podstawie równań (2) lub (3). Można wówczas zapisać:



Rys. 5. Krzywe buforowania (miareczkowania) podłoży zastosowanych w doświadczeniach: a — piasek; b — marglistą glina; c — mursz; 1 — krzywa wzorcowa; 2 — krzywa buforowania  
 Fig. 5. Titration curves of the investigated substrata: a — sand; b — calcareous sandy loam; c — muck; 1 — standard curve; 2 — titration curve

$$D' = a - b \quad (6)$$

gdzie:

- $a$  — pH początkowe (naturalne) danej gleby,
- $b$  — wartość pH obliczona dla danego  $X$  według funkcji (2) lub (3),
- $X$  — liczba dawek kwaśnych roztworów.

Różnica  $D'$  informuje o (wyrównanych) zmianach odczynu konkretnej gleby pod wpływem zakwaszania, nie nadaje się jednak do porównań między różnymi substratami. Porównania takie wymagają zrelatywizowania różnicy ( $D'$ ) w stosunku do potencjalnego zakresu zakwaszania ( $Z$ ) danej gleby.

Korzystając ze wzorów (4) i (6), można określić procentowy wskaźnik zmian odczynu gleby ( $W$ ):

$$W = \frac{100 D'}{Z} = \frac{100 (a - b)}{a - c} \quad (7)$$

Znaczenie symboli jak we wzorach (4) i (6).

Zaproponowane wskaźniki są tylko względnymi miarami podatności poszczególnych gleb na zmiany odczynu, pozwalają jednak na ilościowe, a nie tylko opisowe, porównania tej cechy w różnych glebach.

W tabeli 8 zestawiono wartości  $W$  obliczone dla wszystkich substratów i wariantów omawianego doświadczenia. Dla uzyskania lepszej porównywalności uwzględniono jedynie pomiary przeprowadzone w ciągu 3 pierwszych sezonów wegetacyjnych, odrzucając dane z roku 1990, które nie objęły wszystkich wariantów.

Przytoczone zostały także wykresy buforowania (rys. 5) uzyskane tradycyjną metodą Jensena [4]. Jak już wcześniej wspomniano, przebieg tych krzywych zależy głównie od sorpcyjnych właściwości badanych utworów (tab. 9). Jeśli jako miarę zdolności buforowych badanych podłoży w interesującym nas zakresie kwaśnym przyjąć powierzchnię zawartą między krzywą wzorcową a prawą gałęzią krzywej miareczkowania, to rozpatrywane substraty można uszeregować następująco:

piasek < mursz < utwór gliniasty z węglanami

Odwrotnie kształtuje się podatność tych utworów na zakwaszenie. Można ją wyrazić proporcją:

piasek : mursz : glina = 9,9 : 3,4 : 1,0

W świetle danych z tabeli 8, uwzględniającej wyniki badań terenowych, proporcje te układają się inaczej. Jeśli w wariancie 1 podatność marglistej gliny (G1) na zakwaszenie określimy wartością 1, to podatność murszu (M1) okaże się 3,5 razy, a piasku (P1) 6,7 razy większa. Natomiast w wariancie 2, w którym zastosowano pięciokrotnie większe stężenie kwasów, proporcje ulegają dalszej zmianie: podatność marglistej gliny (G2) okazuje się tylko 2 razy mniejsza od podatności piasku (P2) i murszu (M2). Gdy wariant G2a (więcej węglanów) zastąpi się wariantem G2b (ślady węglanów), wówczas nastąpi daleko idące zrównanie wszystkich trzech utworów pod względem procentowego wskaźnika zmian odczynu (tab. 8).

Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań, obserwacji i rozważań, można stwierdzić, że tradycyjne, podręcznikowe pojęcia buforowości i pojemności buforowej, uwzględniające głównie obecność węglanów i jonowymienne właściwości substratów, nie wyjaśniają w sposób wystarczający wszystkich załamań i skoków odczynu, jakie występują w warunkach terenowych w utworach permanentnie zakwaszanych kwaśnymi opadami. Istnieje więc potrzeba szerszego niż do tej pory uwzględniania wszystkich czynników, które decydują o regulujących właściwościach gleby, a także konieczność pewnych uściśleń terminologicznych, podobnie jak to uczynili Van Breemen i wsp. [8], definiując ANC (acid neutralizing capacity).

Tabela 8

Procentowe wskaźniki zmian odczynu ( $W$ ) badanych podłoży (wg wzoru [7])  
 Percentage coefficients ( $W$ ) of pH changes of investigated soils in relation to maximum possible changes (according to the formula [7])

Substrat	Wariant 1	Wariant 2a	Wariant 2b
	Variant 1 weak acidification	Variant 2a strong acidification	Variant 2b strong acidification
Piasek Sand	32,9	40,2	—
Mursz Muck	17,0	44,8	—
Glina Sandy loam	4,9	19,8	45,4

2a — calcareous sandy loam

2b — sandy loam after  $\text{CaCO}_3$  leaching

Dobrym wyjściem byłoby, być może, zachowanie dla „buforowości” dotychczasowego znaczenia, a dla kompleksu zjawisk opisanych w niniejszej pracy stosowanie innego określenia, np. „regulujące właściwości gleby”. Zdając sobie jednak sprawę z trudności wiążących się zawsze z przełamywaniem przyzwyczajzeń, pozostawiamy chwilowo sprawę otwartą do dyskusji i rozstrzygnięć w odpowiednich komisjach Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego.

#### WNIOSKI

Najważniejsze wnioski pracy można streścić następująco:

1. Nawet przy równych i rytmicznie wprowadzanych dawkach kwasów spadki odczynu badanych substratów nie postępują konsekwentnie, lecz z nawrotami do wyższych wartości pH.

2. Nawrotom pH do wyższych wartości szczególnie sprzyjają okresy zwiększonej wilgotności gleby, stwarzające możliwość rozcieńczenia i wypłukiwania kwaśnych roztworów i ułatwiające działanie buforów glebowych.

3. Oprócz szybko reagujących buforów węglanowych i jonowymiennych w glebach mogą istnieć także inne systemy buforowe o znacznie powolniejszym działaniu; zakres ich aktywności przypada głównie na niskie wartości pH.

4. Odporność gleb na zakwaszanie zależy w warunkach terenowych nie tylko od obecności poszczególnych układów buforowych oraz od pojemności buforowej każdego z nich, lecz także od szeregu innych czynników, które podano na stronie 15.

5. Materiały zebrane w pracy wskazują na potrzebę szerszego niż do tej pory uwzględniania wszystkich czynników, które decydują o regulujących właściwościach gleby, i na konieczność pewnych uściśleń w zakresie terminologii.

6. Zaproponowany „procentowy wskaźnik zakwaszenia” umożliwia porównania skutków działania kwaśnych deszczów na gleby o różnym odczynie początkowym.

7. Znaczące rozrzuty wyników stwierdzone w równoległych pomiarach pH muszą być uwzględniane w badaniach monitoringowych.

Tabela 9

Właściwości sorpcyjne podłoży doświadczalnych po 3 latach działania kwaśnych deszczów ( $\mu\text{eg/g}$  gleby)  
 Sorption properties of soil substrata after three years' experiment ( $\mu\text{eg/g}$  soil)

Kombinacja Wariant Combination Variant	pH	Kationy wymienne — Exchangeable cations					S	H	T CEC	V %
		Ca	Mg	K	Na	Al				
P0	4,56	0,78	0,11	0,27	0,09	16,9	1,25	54,6	55,9	2,2
P1	4,10	0,49	0,10	0,27	0,14	21,7	1,00	65,8	66,8	1,5
P2	3,50	0,20	0,14	0,19	0,05	22,9	0,58	74,4	75,0	0,8
G0	7,80	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	79,4	1,6	81,0	98
M0	4,85	258	4,4	1,6	2,8	1,3	267	395	662	40
M1	4,55	204	3,0	1,5	2,2	1,6	211	380	591	36
M2	3,52	186	4,0	1,6	2,6	21,9	194	597	791	25



## LITERATURA

- [1] Legge A.H., Crowther R.A. Acidic deposition and the environment: A literature overview. Kananaskis Centre for Environmental Research. The University of Calgary, Canada 1987: 235 pp.
- [2] Meiwes K.J., Khanna P.K., Ulrich B. Parameters for describing soil acidification and their relevance to the stability of forest ecosystems. For. Ecol. Man., 1986, 15: 161–179.
- [3] Minczewski J., Marczenko Z. Chemia analityczna, t. 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa. Wyd. IV, PWN, Warszawa 1985, 425 s.
- [4] Musierowicz A. Gleboznawstwo ogólne. PWRiL, Warszawa 1951, 389 s.
- [5] Prusinkiewicz Z., Kwiatkowska A., Pokojaska U. Wstępne wyniki badań nad warunkami rozwoju sadzonek sosny, dębu i brzozy na trzech różnych glebach poddanych działaniu symulowanych kwaśnych deszczów. [w:] Wpływ przemysłowych zanieczyszczeń powietrza i innych polutantów na las. SGGW-AR, Warszawa 1988: 153–170.
- [6] Prusinkiewicz Z., Kwiatkowska A., Pokojaska U. Wpływ symulowanych kwaśnych deszczów na edaficzne warunki odnawiania lasu. [w:] Reakcja ekosystemów leśnych i ich elementów składowych na antropopresję (24). SGGW-AR, Warszawa 1990: 255–280.
- [7] Ulrich B. Soil acidity and its relations to acid deposition. (In:) Ulrich B., Pankrath J. (Eds.) Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1983: 233–243.
- [8] Van Breemen N, Mulder J., Driscoll C.T. Acidification and alkalization of soils. Plant and Soil, 1983: 75: 283–308.

З. ПРУСИНКЕВИЧ, А. КВЯТКОВСКА, У. ПОКОЙСКА

### БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ И ИЗМЕНЕНИЯ ИХ РЕАКЦИИ В СВЕТЕ ТРЕХЛЕТНИХ ПОЛЕВЫХ ОПЫТОВ СИМУЛИРУЮЩИХ КИСЛЫЕ ДОЖДИ

Кафедра почвоведения Университета им. Николая Коперника в Туруне

#### Резюме

Целью трехлетних полевых опытов было изучение динамики изменений реакции разных почв, регулярно подвергаемых действию симулированных кислых дождей. Особое внимание уделяли факторам, определяющим полевую кислотоустойчивость почв.

Результаты исследований следующие:

1. Даже при равных и ритмически вносимых дозах кислот, реакция изучаемых почв и субстратов подвергается значительным колебаниям и неоднократно возвращается к высшим значениям рН.

2. Возвратам к высшим значениям рН способствуют периоды повышенной влажности почвы, создающие хорошие условия для разбавления и вымывания кислых растворов, а также для функционирования почвенных буферных систем;

3. Кроме быстро действующих карбонатных и ионнообменных буферов, в почвах существуют обычно и другие буферные системы, работающие медленно; диапазон высшей активности последних, находится преимущественно в низких пределах рН;

4. Кислотоустойчивость почв зависит в полевых условиях не только от наличия или отсутствия в почве разных буферных систем и от буферной способности каждой из них, но и в высшей степени от ряда других факторов, как например:

- от начальной („естественной“) кислотности данной почвы;
- от количества, вида и концентрации кислотных растворов введенных в почву и от времени их контакта с данным субстратом;
- от сезонных изменений увлажнения почвы;
- от водопроницаемости почвы, способствующей (или наоборот — не способствующей) вымыванию из почвы разных веществ, в том числе и буферующих;

— от пространственной микроизменчивости физических и химических свойств почвы;  
 — от селективного усваивания растениями разных катионов и анионов;  
 — от биологической активности почвы (образования  $\text{CO}_2$ , преобладания тех или других форм соединений азота, серы итд.).

5. Накопленные материалы указывают на необходимость более широкого, чем до сих пор, подхода к всем факторам определяющим буферные свойства почв, а также на необходимость некоторых уточнений в области терминологии;

6. Предложенный в работе „показатель подкисления” дает возможность сравнивать результаты действия кислотных дождей на почвы о разной начальной кислотности;

7. Значительный разброс результатов параллельных измерений pH надо учитывать в исследованиях типа мониторинга.

Z. PRUSINKIEWICZ, A. KWIATKOWSKA, U. POKOJSKA

## CHANGES IN SOIL REACTION AND BUFFERING ABILITY IN THE LIGHT OF SEVERAL YEARS' FIELD EXPERIMENTS SIMULATING THE ACID RAIN

Department of Soil Science, University of Toruń

### Summary

The object of several years' field experiments reported in the present paper was to get information on the dynamics of pH variations in three different soils systematically exposed to simulated acid rain. Particular attention was focused on factors determining field resistance of soils to acidification.

The essential conclusions reached in the present study can be summarized as follows:

1. Even at equal and rhythmically introduced acid doses the variations in soil pH do not proceed evenly, but fluctuate and reverse to higher pH values.

2. pH reversions to higher values are particularly promoted by periods of increased soil moisture content, which create conditions for diluting and leaching the acid solutions and help the action of buffers.

3. Apart from the calcium carbonate and cation exchange buffer systems with high buffer rates, there may also exist in soils other buffer systems with much lower buffer rates; their buffer range coincides mainly with low pH values.

4. The field resistance of soils to acidification depends not only on the presence of particular buffer systems and the buffer capacity of each of them, but also on a number of other factors:

— the initial (natural) reaction of a soil;

— the amount, kind and concentration of acids penetrating the soil and on the duration of their contact with the substratum;

— the changes in the soil moisture content;

— the permeability of the substrata;

— the spatial microvariations of physical and chemical properties of the substrata;

— the selective uptake of cations and anions by plants;

— the soil biological activity ( $\text{CO}_2$  production, nitrogen and sulphur cycling) ect..

5. The results obtained in this work point out to the necessity of the redefinition of some terms concerning the soil regulating properties.

6. A "Percentage Acidification Index" is proposed to compare the effects of acid rain on objects with different initial pH values.

7. The considerable variation of the results of the replications of soil pH measurements have to be taken into account in the planning of the soil monitoring systems.