

Sorpcja fosforu w glebach pływych i czarnych ziemiach w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego

Katarzyna Wiatrowska, Jolanta Komisarek

Katedra Gleboznawstwa i Rekultywacji, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Piątkowska 94, 60-694 Poznań, Polska

Abstrakt. Zachowanie fosforu w glebie jest istotnym zagadnieniem zarówno ze względów produkcyjnych, jak i środowiskowych. Zminimalizowanie presji na środowisko ze strony rolnictwa wymaga między innymi rozpoznania czynników decydujących o procesach sorpcji biogenów w glebie. Celem pracy była analiza zdolności retencyjnych oraz parametrów sorpcji fosforu w glebach pływych i czarnych ziemiach w układzie katenalnym moreny dennej. Korzystając z analizy regresji wstecznej opracowano równania umożliwiające oszacowanie parametrów sorpcji Langmuira w oparciu o podstawowe właściwości gleby. Wykazano, że parametr *a* (maksymalną ilość fosforu, jaką może zatrzymać faza stała gleby) oszacować można w oparciu o zawartość węgla organicznego, amorficznych tlenków glinu, wapnia wymiennego i fosforu przyswajalnego. Natomiast parametr sorpcji Langmuira „*b*” kształtowany był przez zawartość frakcji iłowej, tlenków glinu i żelaza oraz amorficznych form żelaza.

Słowa kluczowe: fosfor, sorpcja, izoterma Langmuira

WSTĘP

Intensyfikacja produkcji rolniczej i związane z tym zwiększone zużycie nawozów fosforowych spowodowały istotne zmiany w środowisku rolniczym. Stosowane dawki nawozowe, odbiegające od rzeczywistego zapotrzebowania roślin, przyczyniły się do akumulacji fosforu w glebach i późniejszego jego rozproszenia w środowisku, powodując przyspieszoną eutrofizację wód śródlądowych. Ładunek fosforu wynoszony z gleby wraz z wodami odpływającymi ze zlewni, związany jest z ukształtowaniem terenu, jego użytkowaniem, warunkami meteorologicznymi,

mi, zasobnością gleby oraz pojemnością sorpcyjną gleby względem tego biogenu (Jadczyzyn i in., 2014; Sapek, 2014).

Ruchliwość fosforu w środowisku glebowym, a tym samym jego dostępność dla organizmów żywych, jest silnie ograniczana przez szereg zjawisk powierzchniowych zachodzących na granicy fazy stałej i roztworu glebowego. Fosfor wprowadzany do gleby podczas nawożenia ulega szeregowi reakcji zmniejszających jego migrację, poczynając od procesów strącania z jonami Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} , poprzez procesy adsorpcji elektrostatycznej, jak i specyficznej na powierzchni minerałów ilastych oraz tlenków Al i Fe, kończąc na mechanizmach absorpcji do wnętrza tlenków żelaza i glinu (Sanyal, De Datta, 1991; Reddy i in., 1999; Idris, Ahmed, 2012). Tym samym procesy, w jakich udział biorą jony fosforanowe, znacząco ograniczają przemieszczanie się tego pierwiastka w środowisku, szczególnie w postaci rozpuszczalnej. Spośród komponentów gleby wpływających na proces sorpcji fosforu wymienić należy materię organiczną, amorficzne tlenki żelaza i glinu, węglany, jak i frakcję iłową. Pomimo iż zagadnienie sorpcji fosforu było szeroko analizowane przez wiele ośrodków badawczych, opublikowane dane nie są jednoznaczne. Wielu autorów donosiło o istotnym wpływie węgla organicznego na ilość sorbowanego fosforu (Lopez-Hernandez i Burnham, 1974; Kanabo i in., 1978; Owusu-Bennoah i Acquaye, 1989; Guppy i in., 2005), inni zaś o braku takiej relacji (Borggaard i in., 1990). Podobną rozbieżność w literaturze można znaleźć w odniesieniu do roli frakcji iłowej; jedne źródła wspominają o istotnej i dodatniej korelacji pomiędzy zawartością tej frakcji a sorpcją fosforu (Niskanen, 1990), inne zaś o słabej lub jej braku (Lopez-Hernandez, Burnham, 1974).

Znajomość zarówno poziomu zawartości fosforu przyswajalnego w glebie, jak i parametrów sorpcji tego pierwiastka umożliwi prawidłowe bilansowanie tego biogenu

Autor do kontaktu:

Katarzyna Wiatrowska
e-mail: kawiatr@up.poznan.pl
tel. +48 61 8466442

Praca wpłynęła do redakcji 10 września 2015 r.

uwzględniające potrzeby roślin, ale także zdolności retencyjne środowiska.

Celem niniejszej pracy było określenie zdolności retencyjnych gleb względem fosforu oraz oszacowanie parametrów sorpcji w glebach płowych i czarnych ziemiach w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego z wykorzystaniem podstawowych właściwości gleb.

MATERIAŁY I METODY

Badania prowadzono w mikrozelewni rolniczej o powierzchni 220 ha, położonej na terenie Rolniczo-Sadowniczego Gospodarstwa Doświadczalnego w Przybrodzie, należącego do Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Badaniami objęto gleby zlokalizowane w typowej katenie gleb płowych i czarnych ziem wytworzonych z dennomorenowych glin zwałowych zlodowacenia bałtyckiego fazy poznańskiej. Na potrzeby pracy wytypowano sześć pedonów, które zaklasyfikowano jako: gleba płowa zaciekowa opadowo-glejowa (P1 i P2), gleba płowa gruntowo-glejowa (P3), czarna ziemia z poziomem *cambic* (P4 i P5) oraz czarna ziemia murszasta (P6). Gleby te użytkowane były jako grunty orne. Na glebach reprezentowanych przez profile P1–P4 uprawiano naprzemiennie żyto, rzepak ozimy i jęczmień. Na glebach najniżej położonych w katenie (P5 i P6) uprawiano kukurydzę w monokulturze.

W próbkach gleb oznaczono podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne, takie jak: skład granulometryczny metodą areometryczną (PN-R-04032), zawartość węgla organicznego (Nelson, Sommers, 1982), kationową pojemność wymienną (Kociałkowski, Ratajczak, 1984; Thomas, 1982), odczyn (Soil Survey..., 1992). Zawartość całkowitą tlenków żelaza i glinu oznaczono po spaleniu próbek w piecu w temperaturze 850°C i trawieniu w mieszaninie kwasów fluorowodorowego i borowego w zamkniętych naczyniach (Komisarek, 2000). Formy amorficzne tlenków żelaza i glinu ekstrahowano mieszaniną kwasu szczawowego i szczawianu amonu o pH 3 w stosunku gleba:roztwór 1:40 (McKeague, Day, 1966). Zawartość fosforu dostępnego dla roślin oznaczono w mieszaninie 0,03 M $\text{NH}_4\text{F} + 0,025 \text{ M HCl}$ (Bray-P1) w stosunku gleba: roztwór 1:10, czas ekstrakcji wynosił 5 minut (Olsen, Sommers, 1982). Po odwirowaniu próbek w uzyskanym przesączu fosfor oznaczano metodą molibdenianową (Tiessen, Moir, 1993). Wszystkie analizy gleb wykonano w dwóch powtórzeniach.

Krzywe sorpcji fosforu wyznaczono poprzez wprowadzenie do 2 g gleby 30 ml roztworu zawierającego odpowiednio od 0 do 65 mg $\text{P} \cdot \text{dm}^{-3}$ (1, 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 mg $\text{P} \cdot \text{dm}^{-3}$) w postaci KH_2PO_4 . Próbki gleb równoważono przez 24 h, a następnie przesączano przez sączki bezfosforanowe Whatman S&S. Zawartość fosforu oznaczono kolorymetrycznie metodą molibdenianową z zastosowaniem kwasu askorbinowego jako reduktora (Tiessen, Moir,

1993). Zdolności sorpcyjne próbek glebowych względem fosforu określono na podstawie równań Langmuira [1] i [2]:

$$S = \frac{a_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad [1]$$

$$S = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} + S_0 \quad [2]$$

gdzie:

S – ilość fosforu zasorbowanego przez stałą fazę gleby ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
 a_{\max} – maksymalna ilość fosforu zasorbowanego przez fazę stałą ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

b – współczynnik związany z energią wiązania ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e – stężenie fosforu w roztworze zrównoważonym ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$);

C_i – stężenie początkowe fosforu w roztworze ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$);

V – objętość roztworu (dm^3);

M – masa próbki gleby (kg);

S_0 – początkowa zawartość fosforu w glebie – fosfor dostępny dla roślin ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Parametry sorpcji w równaniu Langmuira wyznaczono za pomocą regresji liniowej metodą najmniejszych kwadratów. Ponadto w celu określenia zdolności gleby do wiązania fosforu obliczono również jej maksymalną pojemność buforową [3] (Indiati i in., 1999).

$$\text{MBC} = a_{\max} \cdot b \quad [3]$$

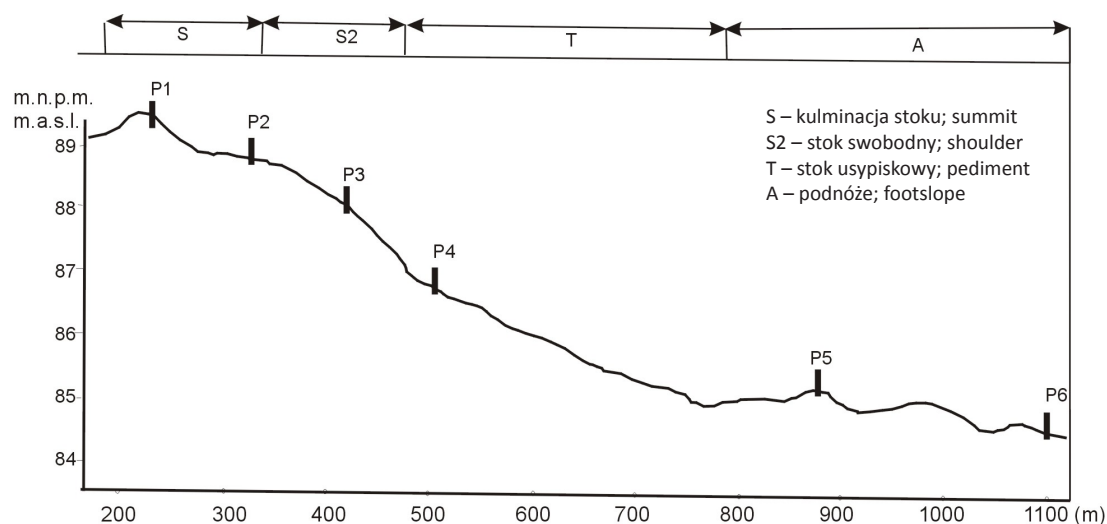
gdzie:

MBC – maksymalna pojemność buforowa ($\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Parametry takie jak zawartość węgla organicznego, frakcji ilowej, fosforu przyswajalnego, całkowita zawartość tlenków glinu i żelaza oraz ich form amorficznych, wapnia wymiennego, a także stężenie wodoru oraz kationowa pojemność sorpcyjna (PWK) uwzględniono w analizie korelacji i regresji wielokrotnej. Te narzędzia statystyczne wykorzystano do opracowania równań umożliwiających oszacowanie parametrów sorpcji: maksymalnej ilości fosforu zasorbowanego przez fazę stałą (Q_{\max}) i współczynnika związanego z energią wiązania (k), oszacowanych na podstawie równań regresji [4] i [5].

WYNIKI I DYSKUSJA

Najwyższe położenie w katenie, w obrębie płaskiego wyniesienia, zajmowały pedony P1 i P2 (ryc. 1). Gleby te w poziomach powierzchniowych zbudowane są z piasków gliniastych i glin piaszczystych przechodzących w poziomach eluwalnych oraz *glossic* w gliny piaszczyste. Poziom *agric* charakteryzuje się uziarnieniem glin średnich. Na stoku swobodnym zlokalizowano profil P3, wykazujący cechy oglejenia gruntowego. Powierzchniowy poziom tej gleby z cechami *mollic* zalega na szczątkowym poziomie *luvic*. Nieco niżej w katenie na stoku usypiskowym, gdzie dochodzi do największej akumulacji materiałów denudowanych, wytworzyły się czarne ziemie z poziomem *cambic* – profil P4. Poziomy powierzchniowe i iluwalne zbudowane z gliny piaszczystej zalegają na poziomie gle-



Ryc. 1. Schemat rozmieszczenia profili glebowych w analizowanej katenie (Marcinek i in., 1994, zmodyfikowany)
 Fig. 1. Localisation of soil profiles in the analyzed catena (Marcinek et al., 1994, modified).

jowym o uziarnieniu glin lekkich. Najniższe położenie w katenie zajmowały profile P5 i P6, zlokalizowane na aluwialnym podnóżu. Wykazywały one uziarnienie od glin piaszczystych do glin pylasto-ilastych (tab. 1). Zarówno ze względu na skład granulometryczny, jak i niewielkie spadki terenu (<1%) w glebach tych okresowo występowały warunki anaerobowe. Ponieważ profile P4-P6 przez większość roku znajdują się w zasięgu zwierciadła wód gruntowych, doszło w nich do nagromadzenia kongrecji żelazisto-manganowych i wtórnych węglanów.

Zdolności sorpcyjne gleb względem fosforu, określane na podstawie parametrów sorpcji i MBC, były wyraźnie zróżnicowane w poszczególnych poziomach genetycznych gleb, a także pomiędzy analizowanymi profilami glebowymi (tab. 2). W badanych glebach parametr a_{\max} mieścił się w zakresie 336–846 mg·kg⁻¹. Daly i in. (2015) i Hongthana (2010) badając zdolności sorpcyjne gleb względem fosforu uzyskali podobne wartości tego parametru. Jednakże analizowane gleby charakteryzowały się znacząco niższymi wartościami współczynnika energii wiązania (tab. 2) w porównaniu do wartości prezentowanych przez Daly i in. (2015) (0,35–2,10 dm³·mg⁻¹) oraz Hongthana (2010) (0,14–0,52 dm³·mg⁻¹). W pedonach najwyższej położonych w katenie (P1 i P2) oraz P3 obserwowano wzrost wartości parametru a_{\max} i MBC wraz z głębokością. Prawdopodobnie związane było to ze wzrostem pH i zawartości frakcji ilowej wywołanym przemywną gospodarką wodną tych gleb (tab. 1). Badania prowadzone przez Idris i Ahmeda (2012) na glebach Sudanu wykazały znaczącą rolę frakcji ilastej w procesach sorpcji fosforu. Według tych autorów jony fosforanowe mogą ulegać adsorpcji elektrostatycznej na powierzchni minerałów ilastych. Jednocze-

śnie w pedonach P1, P2 i P3 mogło dochodzić do reakcji strącania jonów fosforanowych przez jony Ca²⁺, którego zawartość rosła wraz z odczynem. W pozostałych pedonach nie zaobserwowano takiej zależności. Mogło być to związane z węższym zakresem odczynu obserwowanym w tych profilach i mniejszymi różnicami w zawartości Ca²⁺ wymiennego w poziomach genetycznych tych gleb (tab. 1). We wszystkich badanych glebach obserwowano wzrost maksymalnej pojemności buforowej w poziomach iluwialnych, które stanowią naturalną barierę ograniczającą migrację fosforanów w głąb profilu glebowego. Jednocześnie poziomy eluwalne profile P1-P3 charakteryzowały się mniejszymi zdolnościami do zatrzymania fosforu w stosunku do pozostałych poziomów genetycznych. Wraz z obniżeniem położenia gleby w katenie, z wyjątkiem profili P3 i P4, obserwowano wzrost wartości parametru a_{\max} , który osiągnął wartość maksymalną w poziomie akumulacyjno-próchnicznym czarnej ziemi murszastej (846 mg·kg⁻¹). Przy czym nie zaobserwowano podobnego trendu dla MBC, bowiem o maksymalnej pojemności sorpcyjnej nie decyduje jedynie ilość centrów aktywnych, ale również ich energia wiązania. Sorpcja fosforu w glebie determinowana jest zawartością frakcji ilowej, materii organicznej, tlenków żelaza i glinu, które posiadają różnocenne centra sorpcji (Hongthana, 2010). Problem dodatkowo komplikuje odczyn gleby, który z jednej strony decyduje o protonacji lub deprotonacji grup funkcyjnych, a więc o ilości centrów potencjalnie zdolnych do sorpcji anionów, z drugiej zaś o warunkach sprzyjających precypitacji soli fosforanowych.

Oznaczenie zdolności sorpcyjnych i buforowych gleby względem fosforu w laboratorium nie zawsze jest możliwe. Ze względu na kosztocłonność i czasochłonność tej

Tabela 1. Podstawowe właściwości fizyczne, fizyko-chemiczne i chemiczne gleb
Table 1. Basic physic, physico-chemical and chemical soils properties.

Poziom Horizon	Głębokość Depth [cm]	PTG 2008 Soil texture	Frakcja iłowa Clay [%]	pH H ₂ O	CaCO ₃ [%]	Corg [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe _{ox} [mg·kg ⁻¹]	Al _{ox} [mg·kg ⁻¹]	PWK CEC [cmol ₊ ·kg ⁻¹]
P1 – gleba płowa zaciekowa opadowo-glejowa; Stagnic Albeluvisols											
Ap	0–28	pg	6	5,8	0	0,80	1,27	5,64	1301	492	6,3
Et	28–41	pg	6	6,2	0	0,45	1,21	4,61	1258	380	6,0
Et2	41–50	gp	7	6,5	0	0,29	1,44	4,12	1298	296	5,5
E/B	50–60	gp	12	6,7	0	0,28	2,17	5,03	1398	488	7,1
Btg1	60–72	gs	17	6,9	0	0,30	2,81	6,25	1485	672	7,8
Btg2	72–99	gs	19	7,3	0	0,23	2,97	6,47	1112	736	10,3
P2 – gleba płowa zaciekowa opadowo-glejowa; Stagnic Albeluvisols											
Ap	0–29	gp	7	5,6	0	0,78	1,33	3,35	1183	580	7,0
Et	29–37	gp	11	6,2	0	0,40	1,63	4,52	1157	488	7,1
E/B	37–45	gp	18	6,7	0	0,38	2,58	5,27	1030	568	10,7
Bt1	45–58	gp	19	7,0	0	0,33	3,12	6,15	1118	744	12,6
Bt2	58–68	gps	25	7,3	0	0,37	3,32	8,93	1212	896	12,8
Bt3	68–82	gps	22	7,6	0	0,21	3,27	7,40	976	896	12,4
P3 – gleba płowa gruntowo-glejowa; Gleyic Luvisol											
Ap	0–30	gp	9	7,0	0	1,38	1,32	5,55	963	532	7,5
AE	30–41	gp	14	6,9	0	0,70	2,06	2,90	973	556	8,4
Bt1	41–56	gps	22	7,1	0	0,53	3,15	6,24	680	868	11,9
Bt2	56–68	gl	20	7,4	0	0,48	2,73	6,09	552	712	12,1
Ckg	68–90	gl	15	7,9	11,0	0,19	2,11	1,77	348	472	9,3
P4- czarna ziemia z poziomem <i>cambic</i> ; Haplic Phaeozem											
Ap	0–30	gp	12	7,3	0	1,78	1,79	6,02	779	712	13,2
A2	30–40	gp	12	7,6	0,6	0,96	1,82	6,41	773	688	12,1
AB	40–50	gp	12	7,7	0,7	0,53	1,95	6,77	415	764	10,8
Bw	50–68	gp	14	8,1	5,1	0,44	1,83	6,23	265	540	9,6
Gk1	68–96	gl	14	8,2	22,0	0,23	1,78	4,39	244	352	9,6
P5 – czarna ziemia z poziomem <i>cambic</i> ; Haplic Phaeozem											
Ap	0–30	gp	10	7,5	1,8	2,66	1,46	6,33	685	500	17,7
Bwg1	30–49	gp	11	8,1	14,8	0,50	3,11	9,05	816	692	15,8
IIBwg2	49–66	gi	33	8,1	23,8	0,42	3,64	8,19	2341	944	12,2
IIBwg3	66–80	gi	33	8,2	24,8	0,12	2,88	4,05	1531	468	16,0
IIIGk1	80–90	gz	23	8,2	19,2	0,00	2,05	6,15	758	352	12,9
IIIGk2	90–130	gl	16	8,3	13,4	0,00	1,51	4,23	580	252	11,9
P6 – czarna ziemia murszasta; Gleyic Phaeozem											
Ap	0–30	gl	9	7,5	1,0	5,50	1,97	7,61	1338	808	32,3
A2	30–53	gz	13	7,6	1,5	3,39	2,60	8,73	953	668	25,7
A3	53–68	gl	10	7,9	0,7	1,34	2,13	8,36	488	336	18,4
IIGk1	68–80	gz	20	8,2	2,0	0,34	2,09	8,24	444	220	18,3
IIGk2	80–95	gpyi	36	8,2	5,9	0,06	3,25	9,87	1178	332	20,4
IIGk3	95–120	gpyi	38	8,1	6,8	0,00	4,75	9,98	4560	380	19,4

analizy rozpoznania tych właściwości gleb nie znalazło powszechnego zastosowania w praktyce rolniczej. Niemniej posiadając podstawowe dane dotyczące właściwości gleb, można podjąć próbę pośredniego określenia parametrów sorpcji fosforu i na tej podstawie oszacować MBC. W celu wyznaczenia zależności pomiędzy zdolnościami sorpcyjnymi gleby względem fosforu a rutynowo określa-

nymi właściwościami gleby wykorzystano analizę korelacji. Uwzględniając nieznaczny udział próbek glebowych o odczynie słabo kwaśnym i brak próbek kwaśnych i bardzo kwaśnych, analizie statystycznej podano jedynie próbki o odczynie obojętnym i zasadowym. Maksymalna ilość fosforu, jaką może zatrzymać gleba (a_{max}), istotnie dodatnio skorelowana ($p < 0,05$) była w badanych glebach z takimi

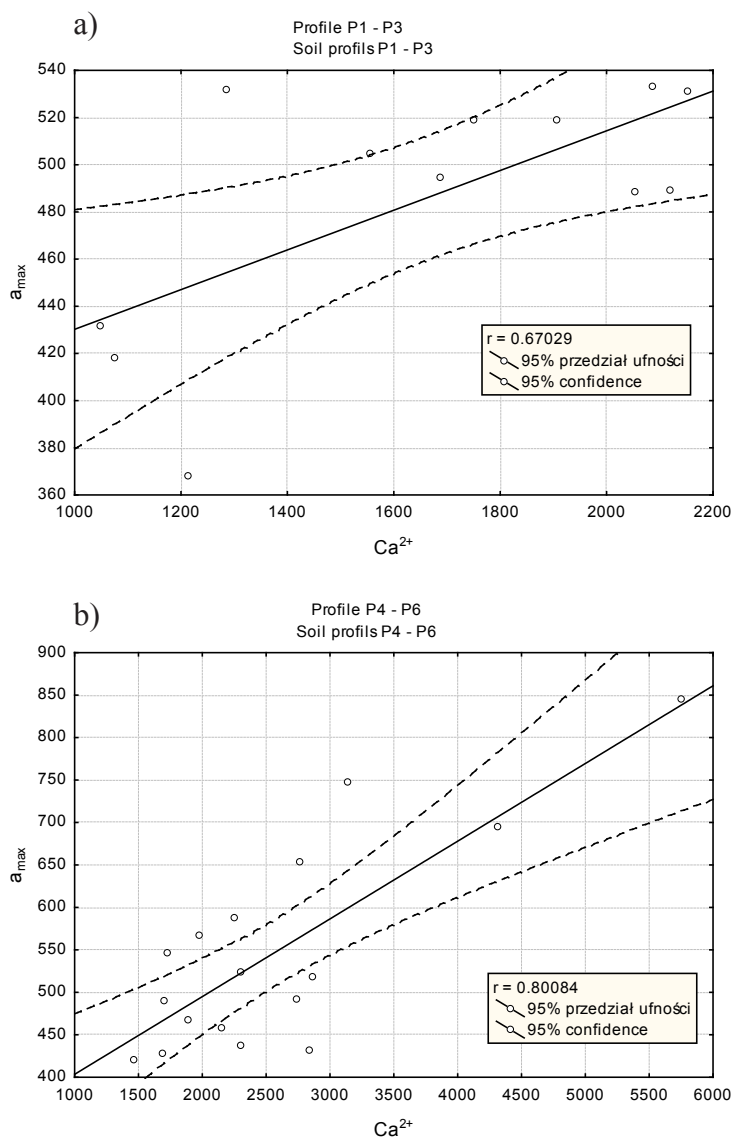
Tabela 2. Parametry sorpcji Langmuira, MBC oraz zawartość fosforu przyswajalnego w analizowanych glebach
Table 2. Langmuir terms, MBC and available phosphorus content in studied soils.

Poziom Horizon	Głębokość Depth [cm]	P-dostępny P-available [mg·kg ⁻¹]	a _{max} [mg·kg ⁻¹]	b [dm ³ ·mg ⁻¹]	MBC [dm ³ ·kg ⁻¹]
P1 – gleba płowa zaciekowa opadowo-glejowa; Stagnic Albeluvisols					
Ap	0–28	93,39	494,9	0,054	26,7
Et	28–41	17,17	469,0	0,084	39,4
Et2	41–50	9,15	336,0	0,128	43,0
E/B	50–60	2,15	418,0	0,081	33,9
Btg1	60–72	2,33	531,8	0,153	81,4
Btg2	72–99	2,04	519,0	0,151	78,4
P2 – gleba płowa zaciekowa opadowo-glejowa; Stagnic Albeluvisols					
Ap	0–29	91,93	557,0	0,081	45,1
Et	29–37	19,01	424,0	0,119	50,5
E/B	37–45	10,81	505,0	0,189	95,4
Bt1	45–58	3,29	519,0	0,229	118,9
Bt2	58–68	3,54	533,0	0,221	117,8
Bt3	68–82	2,29	531,0	0,227	120,5
P3 – gleba płowa gruntowo-glejowa; Gleyic Luvisol					
Ap	0–30	102,15	432,0	0,158	68,3
AE	30–41	20,24	368,0	0,137	50,4
Bt1	41–56	10,61	488,7	0,168	82,1
Bt2	56–68	2,47	489,0	0,169	82,6
Ccag	68–90	3,21	495,0	0,175	86,6
P4 – czarna ziemia z poziomem <i>cambic</i> ; Haplic Phaeozem					
Ap	0–30	67,6	438,0	0,135	59,1
A2	30–40	18,1	459,0	0,07	32,1
AB	40–50	2,11	468,0	0,151	70,7
Bw	50–68	2,1	490,0	0,143	70,1
Gk1	68–96	1,1	428,0	0,15	64,2
P5 – czarna ziemia z poziomem <i>cambic</i> ; Haplic Phaeozem					
Ap	0–30	98,4	747,0	0,08	59,8
Bwg1	30–49	30,5	654,0	0,148	96,8
IIBwg2	49–66	28,7	567,0	0,179	101,5
IIBwg3	66–80	10,5	588,0	0,144	84,7
IIIGk1	80–90	2,5	547,0	0,111	60,7
IIIGk2	90–130	1	421,0	0,09	37,9
P6 – czarna ziemia murszasta; Gleyic Phaeozem					
Ap	0–30	114,28	846,0	0,08	67,7
A2	30–53	45,91	695,0	0,148	102,9
A3	53–68	20,69	433,0	0,09	39,0
IIGk1	68–80	6,14	492,0	0,05	24,6
IIGk2	80–95	1,85	518,0	0,215	111,4
IIGk3	95–120	24,38	525,0	0,177	92,9

właściami jak: zawartość węgla organicznego, wapnia wymiennego, fosforu przyswajalnego dla roślin oraz z wielkością kationowej pojemności wymiennej (tab. 3). Przy czym silniejszą korelację pomiędzy a_{max} a stężeniem wymiennego wapnia stwierdzono w pedonach położonych niżej w katenie (P4, P5 i P6) (ryc. 2). Stąd przypuszczać można, że w glebach położonych w krajobrazach superakwalnych duże znaczenie mogą mieć procesy wytrącania

solii fosforanowych bądź wiązania mostkowe z kationami wapnia. Istotnie dodatnio skorelowane z parametrem „b” były: zawartość frakcji ilowej oraz całkowita zawartość tlenków żelaza. MBC skorelowane było dodatnio z zawartością frakcji ilowej, całkowitą zawartością tlenków glinu i żelaza.

Obserwowane istotne statystycznie korelacje pomiędzy właściwościami gleb a parametrami a_{max} i b niekoniecznie



Ryc. 2. Wykres rozrzutu korelacji pomiędzy zawartością Ca^{2+} i a_{\max} dla a) profili P1-P3 oraz b) profili P4-P6

Fig. 2. Scatterplot of Ca^{2+} versus a_{\max} for a) soil profiles P1-P3 and b) soil profiles P4-P6

oznacza, że wszystkie te cechy determinują proces wiązania fosforu. Część z tych właściwości gleb może być wewnętrznie skorelowana i wykazywać tylko powiązania z procesem sorpcji fosforu. W celu wyeliminowania tego problemu i wyprowadzenia równań jak najbardziej prawdopodobnie opisujących parametry sorpcji Langmuira zastosowano w pracy regresję krokową wsteczną. W analizie tej pod uwagę brano cechy, które podczas analizy korelacji wykazały znaczącą statystycznie zależność z parametrami sorpcji. W analizowanych glebach parametr a_{\max} był funkcją zawartości węgla organicznego, fosforu przyswajalnego, amorficznych tlenków glinu i wapnia wymiennego ($r^2 = 0,692$, $p < 0,005$). Natomiast współczynnik energii wiązania (b) związany był z udziałem frakcji ilowej, zawartością całkowitą tlenków glinu i żelaza oraz amorficznych form żelaza ($r^2 = 0,536$, $p < 0,005$).

Tabela 3. Współczynniki korelacji między właściwościami analizowanych gleb a parametrami izotermy sorpcji Langmuira i MBC.

Table 3. Correlation coefficient for the relationship between soil properties and Langmuir sorption coefficients and MBC.

Właściwości gleby / Soil properties	a_{\max}	b	MBC
C_{org}	0,74*	-0,32	0,02
frakcja ilowa /clay fraction	0,08	0,59*	0,51*
Al_2O_3	0,30	0,32	0,46*
Fe_2O_3	0,10	0,66*	0,69*
Al_{ox}	0,38	0,23	0,38
Fe_{ox}	0,14	0,40	0,43
PWK / CEC	0,72*	-0,09	0,24
H^+	-0,15	-0,18	-0,23
Ca^{2+}	0,79*	-0,16	0,21
P-dostępny /P-availa- ble	0,75*	-0,26	0,06

* wartości statystycznie istotne na poziomie $p < 0,05$

* values significant at $P < 0.05$

Stąd wartości parametrów izotermy Langmuira mogą być oszacowane na podstawie równań [4] i [5]:

$$Q_{\max} = -21,53 \cdot C_{\text{org}} + 0,95 \cdot P + 0,09 \cdot \text{Al}_{\text{ox}} + 0,059 \cdot \text{Ca}^{2+} + 326,39 \quad [4]$$

$$k = 0,000262 \cdot \text{fr. ilowa} + 0,0066 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,0064 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,000027 \cdot \text{Fe}_{\text{ox}} + 0,0464 \quad [5]$$

gdzie:

C_{org} – zawartość węgla organicznego [%];

P – zawartość fosforu dostępnego dla roślin [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$];

Al_{ox} – zawartość amorficznych form glinu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$];

Ca^{2+} – zawartość wapnia wymiennego [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$];

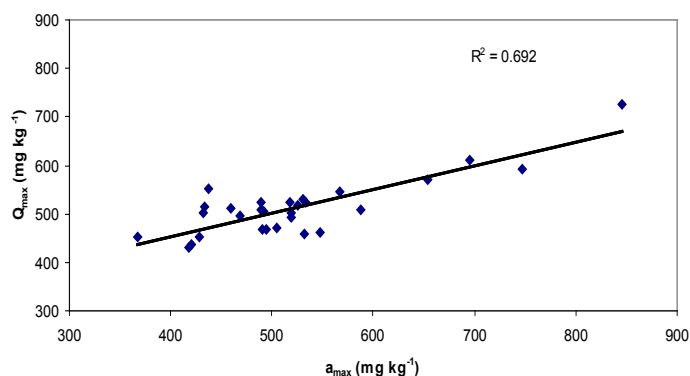
fr. ilowa – zawartość frakcji ilowej [%];

Fe_2O_3 – zawartość całkowita tlenków żelaza [%];

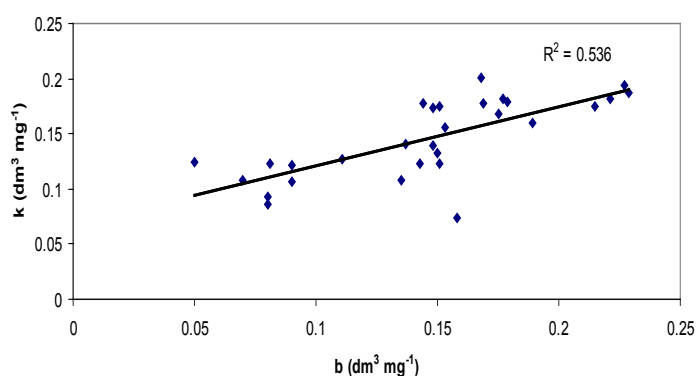
Al_2O_3 – zawartość całkowita tlenków glinu [%];

Fe_{ox} – zawartość amorficznych form żelaza [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Wyprowadzone przez autorów równania (4, 5) posiadają pewne ograniczenia i mogą w praktyce prowadzić zarówno do przeszacowania, jak i niedoszacowania sorpcji fosforu w glebie (ryc. 3 i 4). Wynika to z tego, że analizie poddano ograniczoną liczbę próbek, reprezentujących jedynie dwa typy gleb, zlokalizowanych w jednym przekroju topohydrosekcyjnym. Dodatkowo czynnikiem limitującym powszechne zastosowanie tych równań jest wąski zakres odczynu badanych próbek. Większość analizowanych próbek charaktery-



Ryc. 3. Zależność między wartościami parametru a_{\max} i Q_{\max}
Fig. 3. Relationship between a_{\max} and Q_{\max} values.



Ryc. 4. Zależność między wartościami parametru b i k
Fig. 4. Relationship between b and k values.

zowała się wysokim pH i zaledwie 14,7% zaklasyfikowano do gleb kwaśnych lub lekko kwaśnych. Stąd nie zaobserwowano wpływu odczynu na sorpcję fosforu, w odróżnieniu od badań Brogowskiego i Kwasowskiego (2009). Donosili oni o większej pojemności sorpcyjnej względem fosforu w glebach o odczynie zbliżonym do wartości pH 4,4 i minimalnej w warunkach odczynu obojętnego. Zjawisko to wiązali z blokowaniem centrów aktywnych związków humusowych i na minerałach ilastych przez jony wapnia i magnezu. Jednocześnie prowadzone badania nie potwierdziły doniesień (Gale i in. 1994, Reddy i in. 1999) o różnicach w oddziaływaniu tlenków amorficznych żelaza w glebach natlenionych i w glebach wykazujących właściwości redukcyjne. Wyprowadzone równania dla potrzeb oszacowania parametrów izotermy sorpcji Langmuira częściowo potwierdzają doniesienia Tamatamaha (2005), który ilość związanego przez stałą fazę gleby fosforu określił jako funkcję zawartości tlenków żelaza i glinu oraz składu granulometrycznego gleby.

Opracowanie dokładniejszych równań wymagać będzie dalszych badań obejmujących zarówno inne typy gleb, jak i zwiększoną liczbę próbek wykazujących znacznie większe zróżnicowanie właściwości fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych.

WNIOSKI

1. Parametry sorpcji fosforu można oszacować w badanych glebach na podstawie następujących właściwości gleb:

parametr a_{\max} w oparciu o zawartość węgla organicznego, fosforu przyswajalnego, amorficznych form glinu i wapnia wymiennego.

parametr b uwzględniając udział frakcji iłowej, całkowitą zawartość tlenków żelaza i glinu oraz form amorficznych żelaza.

2. W przypadku gleb położonych najwyżej w katenie ilość fosforu, jaką mogła zatrzymać gleba, zwiększała się wraz z głębokością. Skorelowane było to zarówno ze wzrostem zawartości frakcji iłowej, jak i zwiększającym się udziałem kationów zasadowych w kompleksie sorpcyjnym.

3. Sorpcja fosforu w czarnych ziemiach była wysoce skorelowana ze stężeniem wapnia wymiennego. W glebach tych duże znaczenie odgrywać może proces wytrącania soli fosforanowych oraz wiązania mostkowe z kationami wielowartościowymi.

LITERATURA

- Borggaard K., Jørgensen S.S., Moberg J. P., Raben-Lange B., 1990.** Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soil. *Journal of Soil Science*, 41: 443-449.
- Brogowski Z., Kwasowski W., 2009.** Sorpcja fosforanów przez część mineralną i organiczną gleby. *Roczniki Gleboznawcze*, LX, Nr 1,12-21.
- Daly K., Styles D., Lalor S., Wall D.P., 2015.** Phosphorus sorption, supply potential and availability in soils with contrasting parent material and soil chemical properties. *European Journal of Soil Science*, 66(4): 792-801. doi:10.1111/ejss.12260.
- Gale P.M., Reddy K.R., Graetz D.A., 1994.** Wetlands and aquatic process: phosphorus retention by wetland soil used for treated wastewater disposal. *Journal of Environmental Quality*, 23: 370-377.
- Guppy C.N., Menzies N. W. Moody P.W., Blamey F.P.C., 2005.** Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Australian Journal of Soil Research*, 43: 189-202.
- Hongthanat N., 2010.** Phosphorous sorption-desorption of soils and sediment in the Rathabun Lake watershed. Graduate theses and dissertation 11598, Iowa State University.
- Idris A.O.A., Ahmed S.H., 2012.** Phosphorus sorption capacity as a guide for phosphorous availability of selected Sudanese soil series. *African Crop Science Journal*, 20, Supplement 1: 59-65.
- Indiati R., Ner U., Sharpley A.N., Fernandes M.L., 1999.** Extractability of added phosphorus in short-term equilibration tests of Portuguese soils. *Communication Soil Science and Plant Analysis*, 30(13-14): 1807-1818.

- Jadczyzyn J., Mroczkowski W., Gosek S., 2014.** Erozyjne straty fosforu w doświadczeniu modelowym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17(1): 89-103.
- Kanabo I.A.K., Halm A.T., Obeng H.B., 1978.** Phosphorus adsorption by surface samples of five ironpan soils of Ghana. *Geoderma*, 20: 299-306.
- Kociałkowski W.Z., Ratajczak M., 1984.** Uproszczona metoda oznaczania kationów wymiennych i kationowej pojemności wymiennej według Mehlicha. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu*, 146, Rolnictwo, 27: 105-116.
- Komisarek J., 2000.** Kształtowanie się właściwości gleb płowych i czarnych ziem oraz chemizmu wód gruntowych w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego. *Rozprawy Naukowe Zeszyt 307, Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu*.
- Lopez-Hernandez D., Burnham C.P., 1974.** The covariance of phosphate sorption with other soil properties in some British and tropical soils. *Journal of Soil Science*, 25: 196-206.
- Marcinek J., Komisarek J., Kaźmierowski C., 1994.** Dynamika składników rozpuszczonych w wodach gruntowych uprawnych gleb płowych i czarnych ziem. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu*, 268, Melioracje i Inżynieria Środowiska, 15, Cz. 1, 69-82.
- McKeague J.A., Day J.H., 1966.** Dithionite and oxalate extractable iron and aluminium as aids in differentiating various classes of soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 46: 13-22.
- Nelson D.W., Sommers L.E., 1982.** Total carbon and organic matter. ss. 539-580. W: *Methods of soil analysis. P. 2. Chemical and microbiological properties*; Page A.L., Agronomy Monograph 9. ASA-SSSA, Madison.
- Niskanen R., 1990.** Sorption capacity of phosphate in mineral soils. II. Dependence of sorption capacity on soil properties. *Journal of Agricultural Science in Finland*, 62: 9-15.
- Olsen S.R., Sommers L.E., 1982.** Phosphorus. ss. 403-430. W: *Methods of soil analysis. P. 2. Chemical and microbiological properties*; Page A.L., Agronomy Monograph 9, ASA-SSSA, Madison.
- Owusu-Bennoah E., Acquaye D.K., 1989.** Phosphate sorption characteristics of selected major Ghanaian soils. *Soil Science*, 148: 114-123.
- PN-R-04032, 1998. Gleby i utwory mineralne. Pobieranie próbek i oznaczenie składu granulometrycznego. *Polski Komitet Normalizacyjny*, Warszawa.
- Reddy K.R., Kadlec R.H., Flaig E., Gale P.M., 1999.** Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29: 83-146.
- Sanyal S.K., De Datta S.K., 1991.** Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advances in Soil Science*, 16: 1-120.
- Sapek B., 2014.** Nagromadzenie i uwalnianie fosforu w glebach – źródła, procesy, przyczyny. *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, 14(1): 77-100.
- Soil survey laboratory methods manual, 1992. Soil Survey Laboratory Staff. Soil Survey Investigation Report 42. v. 2.0. USDA.
- Tamatamah R., 2005.** Phosphorous sorption in relation to soil grain size and geochemical composition in the Simiyu and Kagera river basins, Tanzania. *Tanzania Journal of Science*, 31(2): 31-39.
- Thomas G.W., 1982.** Exchangeable cations. methods of soil analysis. ss. 891-901. W: *Methods of soil analysis. P. 2. Chemical and microbiological properties*; Page A.L., Agronomy Monograph 9. ASA-SSSA, Madison.
- Tiessen H., Moir J.O., 1993.** Characterization of available P by sequential extraction. 75-86. W: *Soil Sampling and Methods of Analysis*; Carter M.R., Canadian Society of Soil Science, Lewis Publisher.

K. Wiatrowska, J. Komisarek

PHOSPHOROUS SORPTION IN SOIL CATENA
OF LUVISOLS AND PHEOZEMS OF THE POZNAŃ
LAKELAND

Summary

Behaviour of phosphorus in soil is an important issue related both to crop production and to environmental quality. To mitigate the pressure of agricultural activities on the environment, knowledge about the key factors of nutrients retention in soil is needed. This paper looks into the sorption of phosphorus which occurs in soil catena of Luvisols and Pheozems. Backward regression analysis was used in this study to develop equations allowing to predict Langmuir sorption parameters. The results showed that maximal sorption capacity is a function of organic carbon, amorphous aluminium oxides, an exchangeable Ca^{2+} and a plant available P content. The Langmuir sorption coefficient b was determined by clay fraction content, aluminium and iron oxides and as well as amorphous iron oxides.

key words: phosphorus, sorption, Langmuir isotherms