

✓

**Instytut Agrofizyki
im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
w Lublinie**

ACTA AGROPHYSICA

59

**Grzegorz Józefaciuk
Alicja Szatanik-Kloc**

KWASOWOŚĆ GLEBY I JEJ WPŁYW NA ROŚLINY

Monografia

Lublin 2002

Komitet Redakcyjny

Redaktor Naczelny - prof. dr hab. Jan Gliński, czł. koresp. PAN

Z-cy Redaktora Naczelnego:

prof. dr hab. Ryszard T. Walczak, czł. koresp. PAN - fizyka środowiska

prof. dr hab. Bogusław Szot - fizyka materiałów roślinnych

prof. dr hab. Ryszard Dębicki - gleboznawstwo

Rada Redakcyjna

prof. dr hab. J. Haman, czł. rzecz. PAN - przewodniczący

prof. dr hab. T. Brandyk

prof. dr hab. J. Laskowski

prof. dr hab. I. Dechnik

prof. dr hab. P.P. Lewicki

prof. dr hab. D. Drozd

prof. dr hab. S. Nawrocki, czł. rzecz. PAN

prof. dr hab. F. Dubert

prof. dr hab. E. Niedźwiecki

prof. dr hab. J. Fornal

prof. dr hab. J. Sielewiesiuk

prof. dr hab. E. Kamiński

prof. dr hab. W. Stępniewski

prof. dr hab. A. Kędziora

prof. dr hab. Z. Ślipek

prof. dr hab. T. Kęsik

prof. dr hab. S. Zawadzki, czł. rzecz. PAN

prof. dr hab. Cz. Koźmiński

Redaktorzy tomu

doc. dr hab. Grzegorz Józefaciuk

Opiniował do druku

prof. dr hab. Adam Kaczor

Adres redakcji

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, P.O. Box 201

20-290 Lublin 27, tel. (0-81) 744-50-61, e-mail: editor@demeter.ipan.lublin.pl

<http://www.ipan.lublin.pl>

Publikacja indeksowana przez

Polish Scientific Journals Contents - Agric. & Biol. Sci. w sieci Internet

pod adresem <http://saturn.ci.uw.edu.pl/psjc/> lub <http://ciuw.warman.net.pl/alf/psjc>

© Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 2002

Publikacja częściowo wykonana w ramach projektu KBN nr 5 06B 05119

ISSN 1234 - 4125

Wydanie I. Nakład 120 egz. Ark. wyd. 6,8

Skład komputerowy: doc. dr hab. Grzegorz Józefaciuk

Druk: Zakład Usług Poligraficznych TEKST s.c., ul. Wspólna 19, 20-344 Lublin

SPIS TREŚCI

WSTĘP	5
KWASOWOŚĆ AKTYWNA I pH GLEBY	9
GLIN W ROZTWORZE GLEBOWYM I JEGO TOKSYCZNOŚĆ	15
ŁADUNEK POWIERZCHNIOWY KOLOIDÓW GLEBOWYCH	21
KWASOWOŚĆ WYMIENNA	27
KWASOWOŚĆ ZALEŻNA OD pH I STOPIEŃ WYSYCENIA KOMPLEKSU SORPCYJNEGO GLEBY JONAMI ZASADOWYMI	33
WPLYW ZAKWASZENIA NA ZMIANY MINERALOGICZNE GLEB	37
WPLYW ZAKWASZENIA NA MIKROSTRUKTURĘ GLEBY	45
WPLYW GLINU NA POBIERANIE SKŁADNIKÓW POKARMOWYCH PRZEZ ROŚLINĘ	49
ZMIANY MORFOLOGICZNE ROŚLINY POD WPLYWEM GLINU	55
SYMPTOMY TOKSYCZNOŚCI GLINU W KORZENIU	59
MECHANIZMY TOLERANCYJNOŚCI NA GLIN	67
TESTOWANIE ODPORNOŚCI ROŚLIN NA STRES GLINOWY	73
STRESZCZENIE / SUMMARY	75
LITERATURA	77

WSTĘP

Odczyn uważany jest za jeden z podstawowych czynników decydujących o żyzności i stanie fizykochemicznym gleby [38,77,111,144,190,288]. Poznanie wpływu odczynu na środowisko glebowe pozwoliło na wyjaśnienie szeregu problemów związanych z żyznością gleb, mineralnym odżywianiem roślin, zachowaniem się nawozów i mikroelementów, toksycznością jonów, transportem zanieczyszczeń, rozwojem organizmów glebowych, aktywnością biologiczną i enzymatyczną gleby, jej stanem mikroagregacyjnym i agregacyjnym, potencjałem oksydoredukcyjnym, pojemnością jonowymienną [8,9,53,74,88-90,139,213,232,255,259,260,289] oraz pozwoliło na opracowanie metod racjonalnego regulowania odczynu gleby [1,35,36,158,248,281,301].

Gleba jest uważana za kwaśną, gdy jej pH jest niższe od 6,5. Zarówno w Polsce jak i na świecie co roku wzrasta areał gleb kwaśnych i bardzo kwaśnych. Szacuje się, że stanowi on około 40% areału uprawnego świata [95] i ponad 60% gleb uprawnych Polski, w czym ok. 24% wykazuje pH poniżej 4,5, a 36% pH od 4,5 do 5,5 [35,161,162,211,212,233].

Naturalny proces zakwaszenia gleb zależy w dużej mierze od warunków klimatycznych, składu mineralnego skały macierzystej, rzeźby terenu oraz flory i fauny danego ekosystemu [60,304]. Gleby wytworzone ze skał magmowych „kwaśnych”, lub z piaszczystych skał osadowych, ubogich w składniki zasadowe charakteryzują się odczynem kwaśnym. Gleby wytworzone ze skał zasadowych, bądź też gleby zasobne w te składniki, w warunkach klimatu umiarkowanego są przemywane przez przesiąkające wody opadowe. Powoduje to wymywanie kationów zasadowych [49]. Kompleks sorpcyjny tych gleb zostaje stopniowo wysycony jonami H^+ i Al^{3+} , co powoduje wzrost kwasowości glebowej [304,305]. Kwaśny odczyn użytków rolnych może być powodowany ubytkiem kationów „wynoszonych z gleby w masie plonu” [95]. Niemniej jednak, zdaniem

Ulricha i in. [283] naturalne procesy zakwaszające są w stanie obniżyć odczyn gleby jedynie do pH około 5,5. Spadek pH poniżej tej wartości wiąże się z tzw. dodatkowymi czynnikami zakwaszenia, do których zalicza się przede wszystkim nadmierne stosowanie nawozów mineralnych tzw. fizjologicznie kwaśnych [300] czyli nawozów azotowych, z których w końcowym efekcie roślina pobiera jony amonowe (np. siarczan amonu, mocznik, amoniak). Ponadto, w zamian za pobierane kationy, rośliny wydzielają jony H^+ do roztworu glebowego. Prowadzi to do dodatkowego zakwaszenia środowiska [186]. Istotne znaczenie mają również zanieczyszczenia przemysłowe, głównie kwaśne deszcze i suchy opad (dwutlenek siarki i tlenki azotu), które działają bezpośrednio na rośliny jak i również stanowią czynnik degradacji gleb [74,210,290].

W glebach kwaśnych brakuje węglanu wapnia, a próchnica charakteryzuje się przewagą kwasów fulwowych [284,288]. Stosunki wodne i powietrzne tych gleb są z reguły wadliwe na skutek niestabilności struktury gruzełkowej (brak lepiszcza oraz destrukcyjne działanie kwaśnej próchnicy) [64]. W roztworze glebowym znajduje się duża ilość toksycznego dla roślin glinu, żelaza, manganu [66,80,260,261]. Inne składniki pokarmowe stają się przy niskim pH niedostępne dla roślin. W glebach kwaśnych poważnemu naruszeniu ulega aktywność biologiczna bakterii i promieniowców. Wpływa to na zahamowanie wielu korzystnych przemian m.in. procesów nityfikacji i wiązania wolnego azotu [213]. W środowisku kwaśnym minerały glebowe ulegają procesom fizykochemicznego wietrzenia [103-105,140,141,180,181,301,308]. Tworzą się również nowe fazy mineralne (*hydroxy interlayered clays*, *pillared clays*) [23,245,270,308]. Spadek odczynu gleby powoduje zmniejszenie się jej pojemności jonowymiennej, stopnia wysycenia glebowego kompleksu sorpcyjnego jonami zasadowymi oraz wzrost pojemności wymiennej anionów. Zwiększeniu ulega ilość kwasowości aktywnej, wymiennej oraz potencjalnej [148,153,156,260,261,278]. Zmianom ulega wielkość i znak ładunku powierzchniowego gleb [37,39,150], ich stan agregacyjny [150,152], powierzchnia właściwa i jej charakterystyka geometryczna [149], ilość i skład mineralogiczny frakcji ilastej [150].

W różnych glebach zarówno naturalne jak i antropogeniczne procesy zakwaszania [119,283] mogą powodować niejednakowe skutki [74,149,284]. Odporność gleby na zakwaszanie, kinetyka roztwarzania i trwałość poszczególnych grup minerałów glebowych zależą nie tylko od intensywności zakwaszania lecz również od właściwości samej gleby [64,66,103,149,236,284,308].

Wzrost zakwaszania gleb powoduje niejednokrotnie drastyczne zmiany ekologiczne jak wielkoobszarową degradację gleby, wymieranie lasów czy zatrucie wód gruntowych oraz cieków i zbiorników wodnych [34,64,65,74,117,163,244,270,285,290,304].

Już w 1918 r. Hartwell i Pember wykazali, że przyczyną spadku plonowania jęczmienia na glebach kwaśnych jest nie tyle podwyższone stężenie jonów wodorowych co jonów glinu [126]. Arnon i Johnson kilkadziesiąt lat później stwierdzili, że jony wodorowe działają niekorzystnie na system korzeniowy dopiero przy bardzo niskim pH [14]. Przyjęto więc uważać, że to tzw. wtórne czynniki zakwaszenia wywołują symptomy toksyczności u roślin. Należą do nich przede wszystkim wzrost stężenia glinu i manganu, niedobór wapnia, magnezu i potasu, spadek przyswajalności fosforu i molibdenu, wymywanie składników pokarmowych [9, 239]. Szczególnie niekorzystny wpływ przypisywany jest jonom glinu [4,18,19, 60,95,164,168]. Obecnie jego toksyczność uważana jest za główny czynnik limitujący plonowanie roślin na kwaśnych glebach mineralnych. Powoduje ona około 40% strat w światowej produkcji roślinnej oraz znaczne pogorszenie jakości plonu [97].

Podstawowym wykładnikiem zmian tworzywa glebowego podczas procesów zakwaszania, jak i natury i ilości donorów protonów obecnych w glebie jest jej kwasowość [49,54,208,211,278]. Całkowitą kwasowość glebową dzieli się na dwie części: kwasowość czynną (aktywną) i kwasowość potencjalną [93,156,259]. Kwasowość czynna odpowiada aktywności jonów wodorowych w roztworze glebowym. Na kwasowość potencjalną składa się kwasowość wymienna oraz kwasowość zależna od pH (hydrolityczna).

KWASOWOŚĆ AKTYWNA I pH GLEBY

Kwasowość aktywna definiowana jest jako aktywność jonów wodorowych w roztworze glebowym. Aktywność pojedynczego jonu jest jednak niewyznaczalna empirycznie, gdyż zawsze, z uwagi na elektroodbojętność roztworu, zmiana stężenia jonów jednego znaku pociąga za sobą zmianę stężenia jonów o znaku przeciwnym [16,262].

Kwasowość aktywna określana jest najczęściej poprzez pomiar pH gleby. Od wielu lat jest to jeden z najczęściej stosowanych testów glebowych. Jednak nawet obecnie istnieje wiele różnych definicji pH gleby i standardów jego pomiaru jak też wiele niejasności interpretacyjnych [262]. Wielkość pH definiowana jest jako ujemny logarytm z aktywności jonów wodorowych, a_{H^+} :

$$pH = -\log(a_{H^+}). \quad (1)$$

Określenie pH wymaga więc znajomości aktywności pojedynczego jonu, co jest niesłuszne również z punktu widzenia termodynamiki [16,178]. Jednakże, dla celów praktycznych aktywność pojedynczego jonu, a_i , można formalnie zdefiniować jako [178]:

$$a_i = c_i f_i, \quad (2)$$

gdzie c_i oznacza stężenie jonu, a f_i , jego współczynnik aktywności, określanej zależnością:

$$\ln f_i = \ln f_{\pm} (v_i z_i^2) / (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2), \quad (3)$$

gdzie v i z są odpowiednio ilością i wartościowością jonów pochodzących z dysocjacji związków obecnych w roztworze. Zgodnie z teorią Debye-Huckel'a, średni współczynnik aktywności jonu, $f_{\pm}$, dany jest równaniem [178]:

$$\log f_{\pm} = -[A |z_+ z_-| \sqrt{J}] / [1 + Ba \sqrt{J}] + CJ, \quad (4)$$

gdzie A i B są stałymi zależnymi od temperatury i stałej dielektrycznej roztworu, a ("efektywny promień jonowy") i C są parametrami empirycznymi, a J jest mocą jonową roztworu. Z uwagi na skomplikowany i półempiryczny charakter zależności pomiędzy stężeniem a aktywnością, zamiana pH na stężenie jonów wodorowych winna być unikana.

Najczęściej stosowane potencjometryczne metody pomiaru pH nie dają w wyniku wartości definiowanych równaniem (1), lecz wartości odpowiadające pewnej konwencjonalnej skali pH, otrzymanej dla arbitralnie (i starannie) wybranych układów. Najbardziej popularna skala pH pochodzi z pomiarów siły elektromotorycznej pomiędzy elektrodą odniesienia o stałym potencjale i normalną elektrodą wodorową [262]:

elektroda wodorowa $Pt(H_2)$ / roztwór pomiarowy / elektroda odniesienia,

gdzie $|$ oznacza granicę faz. Siła elektromotoryczna powyższego układu, ΔE , może być wyrażona jako:

$$\Delta E = E_0' - RT/F \ln a_{H^+} + \Sigma E_d, \quad (5)$$

gdzie E_0' jest potencjałem elektrody odniesienia, a ΣE_d jest sumą potencjałów dyfuzyjnych na wszystkich granicach faz. W najbardziej ogólnym sensie potencjał dyfuzyjny jest opisany równaniem [178]:

$$E_d = -RT/F \int_{a_2}^{a_1} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i, \quad (6)$$

gdzie t_i jest liczbą przenoszenia jonu rodzaju i , a całkowanie jest prowadzone poprzez granicę faz o aktywnościach jonów a_1 i a_2 . Ścisłe rozwiązanie równania (6) jest możliwe jedynie dla bardzo prostych układów, dla których można założyć, że liczby przenoszenia jonów w interfazie są stałe. Wielkość potencjału dyfuzyjnego może być minimalizowana w praktyce poprzez zastosowanie mostka solnego ze stężonego roztworu KCl pomiędzy roztworem pomiarowym a elektrodą odniesienia. Ponieważ ruchliwości jonów potasowych i chlorkowych są prawie identyczne, przy wysokich stężeniach KCl można założyć, że ładunek elektryczny transportowany jest tylko przez jony K^+ i Cl^- . Aby mieć pewność, że podczas pomiarów właściwości mostka nie ulegają zmianom i wielkość potencjału dyfuzyjnego jest odtwarzalna, stosuje się ciągły wyciek roztworu KCl z mostka. W nowoczesnych elektrodach szybkość wycieku jest z reguły mniejsza niż 1 mm^3 na

godzinę, co zapewnia zaniedbywalnie małe zmiany składu roztworu pomiarowego podczas pomiaru pH.

Jeśli, jak jest to w przypadku gleb, roztwór pomiarowy zawiera naładowane elektrycznie cząstki koloidalne, pojawiają się szczególne problemy pomiarowe i interpretacyjne [146]. W tym przypadku, liczby przenoszenia jonów o znaku przeciwnym niż ładunek cząstek (przeciwjonów) ulegają zmniejszeniu wskutek opóźniającego wpływu pola elektrostatycznego cząstek na ruchliwość przeciwjonów. W ten sposób liczby przenoszenia jonów mostka elektrolitycznego ulegają znacznemu zróżnicowaniu i mogą pojawić się wysokie potencjały dyfuzyjne. Zjawisko to nazywane jest efektem suspensji. Efekt suspensji jest tym większy im większe jest stężenie cząstek zawiesiny, im niższa wartościowość przeciwjonu i im większa jest różnica pomiędzy mocą jonową roztworów zawiesiny i mostka. W związku z występowaniem efektu suspensji, Peech i wsp. [225,226] zaproponowali, aby podczas pomiarów pH gleby umieszczać klucz elektrolityczny w czystym roztworze powstałym po osadzeniu gleby z zawiesiny. Również mieszanie zawiesiny glebowej podczas pomiaru winno być unikane. Efekt suspensji jest eliminowany, gdy skład jonowy mostka elektrolitycznego jest taki sam, jak skład roztworu równowagowego zawiesiny [68].

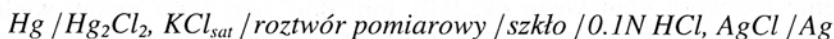
Pomimo, iż nawet dla czystych roztworów obliczenie wartości potencjału dyfuzyjnego jest generalnie niemożliwe z uwagi na jego zależność od geometrii i składu interfazy, to dla danej elektrody wielkość $E_0' + \Sigma E_d$ w równaniu (5) może być zmierzona doświadczalnie ze znaczną precyzją. Dla nasyconej elektrody kalomelowej (NEK), wielkość ta jest dobrze opisana wzorem empirycznym [261]:

$$E_0'_{NEK} + \Sigma E_d = 0.2490 - 6.5 \cdot 10^{-4} (T - 293), \quad (7)$$

gdzie T [K] jest temperaturą pomiaru. Zatem, na podstawie równań (1), (5) i (7) wartość pH jest dana jako:

$$pH = [\Delta E - 0.2490 - 6.5 \cdot 10^{-4} (T - 20)] / [0.0001983 (T + 273)]. \quad (8)$$

Powyższe równanie stanowi bazę do obliczeń wartości pH standardowych roztworów buforowych. Z uwagi na praktyczne trudności stosowania elektrody wodorowej, jest ona z reguły zastępowana elektrodą szklaną, najczęściej o wewnętrznej chlorosrebrowej elektrodzie odniesienia, a pH jest mierzone w układzie:



Z uwagi na zależność potencjału elektrody szklanej od typu wewnętrznej elektrody odniesienia, rodzaju szkła, czy też od wieku elektrody (starzenie), pomiar pH prowadzi się poprzez porównanie odczytu elektrody zanurzonej w roztworze pomiarowym do odczytu elektrody zanurzonej w standardowym roztworze buforowym. Zwykle stosuje się dwa roztwory standardowe S_1 i S_2 i zakłada liniową zależność pomiędzy pH i ΔE . Jeśli można uznać, że potencjały dyfuzyjne we wszystkich roztworach są jednakowe, wartość pH w roztworze pomiarowym, X, dana jest jako [262]:

$$[\text{pH}(X) - \text{pH}(S_1)] / [\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1)] = (\Delta E_X - \Delta E_{S_1}) / (\Delta E_{S_2} - \Delta E_{S_1}) \quad (9)$$

Wartość pH gleby zależy nie tylko od składu gleby, lecz również od stosunku fazy stałej do ciekłej [70], stężenia i składu roztworu glebowego, ciśnienia parcjalego dwutlenku węgla, czasu równoważenia zawiesiny przed pomiarem [225]. Wpływ dwutlenku węgla jest zanedbywalny w glebach kwaśnych i można założyć, że zawiesina glebowa jest w równowadze z dwutlenkiem węgla w powietrzu, zatem, poza czasem równoważenia, największy wpływ na pomiar pH gleby ma skład roztworu zawiesiny glebowej oraz stosunek fazy stałej do ciekłej.

W glebach kwaśnych obserwuje się wzrost pH zawiesiny wraz z jej rozcieńczeniem. Jednakowy efekt obserwuje się w glebach alkalicznych jeżeli rozcieńczenie nie jest zbyt duże. Aby umożliwić porównanie wartości pH różnych gleb, już w 1930 roku Międzynarodowe Towarzystwo Gleboznawcze zarekomendowało prowadzenie pomiarów pH przy wagowym stosunku fazy stałej do ciekłej równym 2.5 [38].

Ponieważ pH gleby mierzone w zawiesinach wodnych jest bardzo czułe na aktualne warunki biologiczne i meteorologiczne panujące podczas poboru próbek z pola [179], aby uzyskać bardziej stabilne wartości pH, lepiej określające „wewnętrzne warunki glebowe”, badacze wcześniej zaczęli stosować pomiary pH w roztworach soli obojętnych.

Najważniejszymi zjawiskami występującymi po dodaniu do gleby soli obojętnej są:

- Rugowanie jonów wodorowych zaadsorbowanych elektrostatycznie na ujemnie naładowanych powierzchniach składników glebowych w reakcji wymiany jonowej z kationami dodanej soli. Przybliżone obliczenia dla „średniej” gleby (stężenie roztworu glebowego ok. 0.01 mol dm^{-3} , ok. 80% jonów wielowartościowych w kompleksie sorpcyjnym, PWK równe 500 mmol kg^{-1}) przy założeniu

braku reakcji buforujących pH pokazują, że, przy stosunku fazy stałej do ciekłej równym 1:2.5, pH gleby w 1 mol dm⁻³ roztworze KCl może być o jedną jednostkę pH mniejsze niż pH w wodzie, niezależnie od wyjściowej wartości pH.

- Uwalnianie protonów z niezdysocjowanych grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym występujących w glebowej materii organicznej z uwagi na wzrost stopnia ich dysocjacji.

- Rugowanie wymiennych jonów glinu (z gleb kwaśnych), które hydrolizują w roztworze z uwolnieniem jonów wodorowych [278];

- Reakcje dysocjacji i asocjacji protonów przez powierzchniowe grupy hydroksylowe stałopotencjałowych składników glebowych (głównie hydroksytlenków glinu i żelaza. Jeśli pH gleby jest niższe niż punkt zerowego ładunku tych związków, wzrost stężenia soli powoduje asocjację jonów wodorowych z roztworem glebowego (czemu towarzyszy wzrost pH), jeśli natomiast jest wyższe, składniki takie oddysocjują protony i następuje spadek wartości pH. Obecność składników stałopotencjałowych w glebach kwaśnych może zatem redukować spadek pH po dodaniu soli.

- Wzrost stopnia koagulacji koloidów glebowych związany ze spadkiem wartości ich potencjału powierzchniowego przy wzroście stężenia soli [38,39], co zmniejsza wielkość efektu suspensji [68].

W Europie do pomiarów pH gleby już od dawna stosowano 1 mol dm⁻³ roztwór chlorku potasu. Jednakże w wielu przypadkach wartość pH gleby w roztworze KCl może być nawet o dwie jednostki niższa, niż mierzona w zawiesinie wodnej [310]. Stosunkowo niedawno Schofield and Taylor [251,252] zaproponowali użycie 0.01 mol dm⁻³ roztworu chlorku wapnia jako medium pomiarowego. Zastosowanie takiego roztworu posiada kilka istotnych zalet:

- 0.01 mol dm⁻³ CaCl₂ odpowiada w przybliżeniu roztworowi glebowemu większości gleb żyznych przy optymalnej zawartości wody glebowej. Zatem pH w CaCl₂ ściślej odzwierciedla naturalne warunki glebowe.

- Z uwagi na wartościowość jonu wapniowego, 0.01 mol dm⁻³ CaCl₂ powoduje znaczną koagulację koloidów glebowych. Zgodnie z regułą Schulze-Hardy'ego zdolność koagulacyjna jonu jest proporcjonalna do szóstej potęgi jego wartościowości. Zatem 0.01 mol dm⁻³ CaCl₂ jest jednakowo efektywny jak 0.5 mol dm⁻³ roztwór KCl. Również, w przeciwieństwie do jonów potasu, jony wap-

nia mogą tworzyć mostki z cząsteczkami glebowej materii organicznej zapobiegając ich peptyzacji.

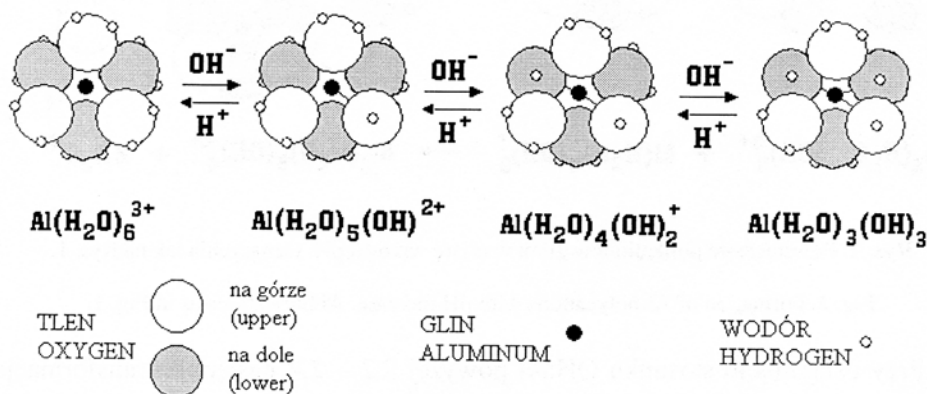
- pH gleby mierzone w 0.01 mol dm^{-3} roztworze CaCl_2 jest ściśle związane z wielkością potencjału wapnia, która jest w miarę stała w dużym zakresie stosunku fazy stałej do ciekłej i stężenia CaCl_2 w zawiesinie glebowej [251,252]. Potencjał wapnia uważany jest za lepszy wskaźnik odczynu gleby niż pH, gdyż stosunek aktywności jonów $a_{\text{H}}/(a_{\text{Ca}})^{1/2}$ ma wyraźniejsze znaczenie termodynamiczne niż aktywność pojedynczego jonu [16].

Pomiar pH w 0.01 mol dm^{-3} CaCl_2 stał się już standardem w wielu krajach. Obecnie również Towarzystwa Gleboznawcze Czech, Węgier i Polski zastanawiają się nad zmianą standardu pomiarowego pH gleby z 1 mol dm^{-3} KCl na 0.01 mol dm^{-3} CaCl_2 [94]. Jednakże wymaga to rekalkibracji dawnego standardu aby nie stracić zgromadzonych danych glebowych czy zaleceń nawożeniowych.

W miarę obniżania pH roztworu glebowego, kwasowość czynna rośnie wykładniczo. Gdy stężenie roztworu wzrasta, kwasowość czynna dla gleb stałotłukowych i materii organicznej również wzrasta. Spowodowane jest to po pierwsze reakcjami wymiany jonów soli z jonami kompleksu sorpcyjnego o charakterze kwaśnym i po drugie wpływem stężenia elektrolitu na ładunek materii organicznej, który rośnie kosztem uwalniania powierzchniowych jonów wodorowych. Dla gleb o przewadze składników stałopotencjałowych, wzrost mocy jonowej powoduje zmniejszenie kwasowości aktywnej (wzrost pH) gdy gleba znajduje się poniżej punktu zerowego ładunku netto, a jej zwiększenie powyżej PZNC.

GLIN W ROZTWORZE GLEBOWYM I JEGO TOKSYCZNOŚĆ

To właśnie glin jest pierwiastkiem, którego aktywność jest charakterystyczna dla gleb kwaśnych [63,107,198,223]. Obecność chemicznie aktywnego glinu kontrolowana jest głównie przez pH gleby. Glin w postaci jonu trójwartościowego występuje w postaci wolnej przy wartościach pH gleby poniżej 4,5. Jon ten może być zaadsorbowany na powierzchni składników glebowych jako glin jonowymienny, jak też występować w roztworze glebowym. W miarę wzrostu wartości pH gleby jon glinowy reaguje z jonami hydroksylowymi według następującego schematu [15,51,52]:

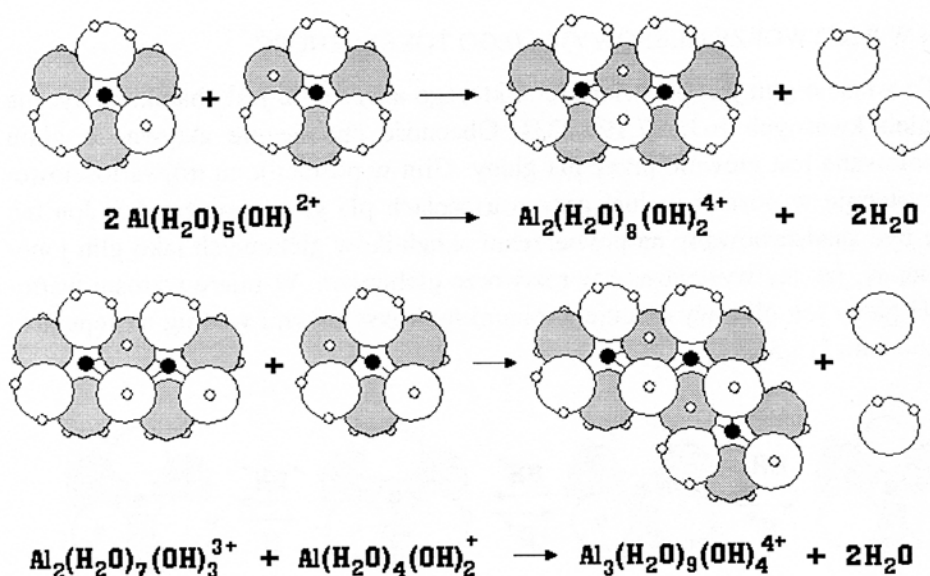


Rys. 1. Neutralizacja jonu glinowego w miarę wzrostu pH.

Fig. 1. Neutralization of the Al ion with pH increase.

Zasadowe kationy glinu łatwo jednak ulegają polimeryzacji [20,27], w rezultacie czego powstają jony polimeryczne. Występują one w postaci od prostych dimerów $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, poprzez trime-

ry, tetramery, aż do skomplikowanych wielocentrowych polikationów o charakterze koloidalnym. Jony te różnią się reaktywnością chemiczną i ładunkiem elektrycznym. Z uwagi na duży ładunek dodatni polikationów są one preferencyjnie adsorbowane przez naładowane ujemnie cząstki fazy stałej. Tak zaadsorbowane polikationy są jedynie częściowo wymienne lub zupełnie niewymienne, co powoduje spadek ładunku ujemnego gleby i jej pojemności kationowymiennej. Sposób powstawania polikationów glinu przedstawiono schematycznie na Rys. 2.

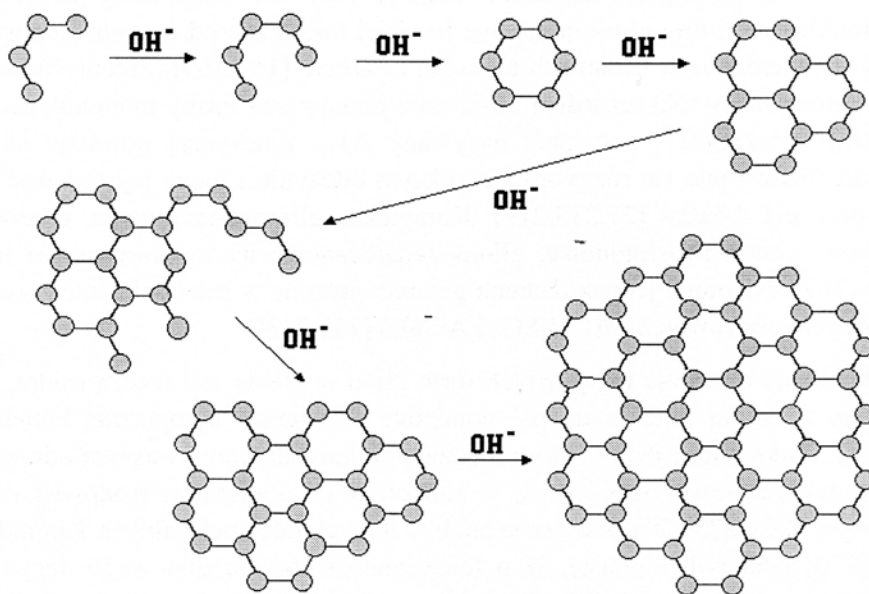


Rys. 2. Powstawanie polikationów glinu w miarę wzrostu pH. Oznaczenia jak na Rys. 1.

Fig. 2. Formation of Al-polycations with pH increase. Abbreviations as in Fig. 1.

Przy osiągnięciu stosunku OH:Al powyżej 2,2 – 2,4 następuje transformacja polikationów w większe skupiska o coraz większych rozmiarach i coraz mniejszym ładunku przypadającym na jeden atom glinu [291]. Powstają w ten sposób amorficzne bądź krystaliczne hydroksytlenki glinu, które przy osiągnięciu stosunku OH/Al równym 3 przechodzą w uwodnione tlenki glinu. Reakcje powyższe obrazuje Rys. 3 [według 135], gdzie zilustrowano powstawanie struktur przypominających fragmenty sieci krystalicznej gipsytu. Na powyższym rysunku, aby nie komplikować obrazu, obie grupy hydroksylowe, koordynowane przez sąsied-

nie atomy glinu oznaczone są pojedynczą kreską. Również grupy hydroksylowe związane z brzegowymi atomami glinu oraz koordynowane przez nie cząsteczki wody nie są oznaczone.



Rys. 3. Formy strukturalne polikationów glinu powstające w miarę wzrostu pH.

Fig.3. Formation of gibbsite-like structures of Al polycations with pH increase.

Względna ilość polikationów o różnych rozmiarach obecnych jednocześnie w roztworze glebowym zależy od stopnia zobojętnienia polikationów (stosunku OH^- do Al), czyli od pH roztworu [17,26]. Ilość monomerycznych jonów glinu maleje praktycznie liniowo ze stopniem zobojętnienia glinu. Ilość jonów polimerycznych o niewielkiej masie cząsteczkowej rośnie liniowo do OH/Al wynoszącym ok. 1,5 a następnie szybko maleje. Ilość polimerów o średniej masie cząsteczkowej jest zaniedbywalnie mała poniżej OH/Al ok. 1,5 następnie liniowo wzrasta do OH/Al ok. 2,5 i potem szybko maleje. Jony polimeryczne o dużej masie cząsteczkowej zaczynają tworzyć się przy OH/Al ok. 2,2. Przy OH/Al ok. 2,5 zaczynają przeważać ilościowo nad pozostałymi formami glinu, a powyżej OH/Al ok. 2,8 są one praktycznie jedynymi formami glinu w roztworze.

W glebach silnie kwaśnych o $\text{pH} < 4$ toksyczność przejawiają mononuklearne formy glinu Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ [4,164,166]. Polimeryczne kationy glinowe, występujące przy wyższym pH na ogół nie są uważane za toksyczne dla roślin, chociaż istnieją doniesienia sugerujące taką możliwość [243,299]. Odosobnione do niedawna poglądy Barletta i Riego [21,22] oraz Wagatsumy [296,298], że polinuklearne formy glinu mogą być bardziej toksyczne od mononuklearnych zostały potwierdzone w badaniach Kinraide i Parkera [167-169]. Zidentyfikowali oni jon glinu, który toksycznością 10-krotnie przewyższa formy mononuklearne, $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})^{+7}$, potocznie nazywany Al_{13} . Zazwyczaj powstaje on w strefie kontaktowania się roztworów o różnym odczynie i może występować jedynie przy $\text{pH } 4,4 \pm 0,4$ [27,218,219]. Kompleksy glinowo-krzemowe, glinowo-fluorkowe, glinowo-fosforanowe, glinowo-siarczanowe nie są uważane za toksyczne [167]. Niemniej jednak badania przeprowadzone w ostatnich latach wykazują toksyczność również $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ i AlSO_4^+ [242,243].

Określenie aktualnie toksycznych form glinu w glebie jest rzeczą trudną, co wiąże się z dużym gradientem pH pomiędzy rizosferą a cytoplazmą komórek korzenia. Toksyczność jednych form będzie dominowała przy kwaśnym odczynie strefy przykorzeniowej, drugich zaś w zbliżonym do obojętnego środowisku cytozolowym [271-273]. Na podstawie analizy danych doświadczalnych Kinraide i Ryan [170] postawili hipotezę, iż o toksyczności kationu glinowego decyduje wielkość jego ładunku. Według nich niekorzystny wpływ na rośliny wywierają kationy glinu o ładunku > 2 . Prawdopodobnie ujemnie naładowana powierzchnia komórek (ściana komórkowa, plazmalema) z większą energią wiąże kationy wielowartościowe, zwiększając ich zawartość w tkankach korzenia. Z przeprowadzonych przez Grauera i Horsta [120] badań wynika, że toksyczność glinu nie wzrasta proporcjonalnie do spadku pH, a maksymalne wysycenie glinem pozycji wymiennych w apoplacie korzeni występuje przy pH ok. $4,4 \pm 0,4$. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi mówiącymi, iż najwyższą toksyczność glinu obserwuje się w pH ok. 4,5 [95,97,98]. W roztworach o takim pH mogą występować jednocześnie oba jony Al^{+3} i Al_{13} , uważane za najbardziej toksyczne [231].

Istotnym elementem wpływającym na toksyczność glinu jest jego stężenie. Uważa się że powyżej $60 \mu\text{M dm}^{-3}$, większa część tego metalu, nawet przy niskich pH występuje w formie jonów polimerycznych [234]. Kinraide i in. [165] twierdzą, że dopiero stężenie $0,1 \mu\text{M}$ w roztworze wodnym gwarantuje niską obecność form polimerycznych. Na obecność form glinu o wzmożonej toksycz-

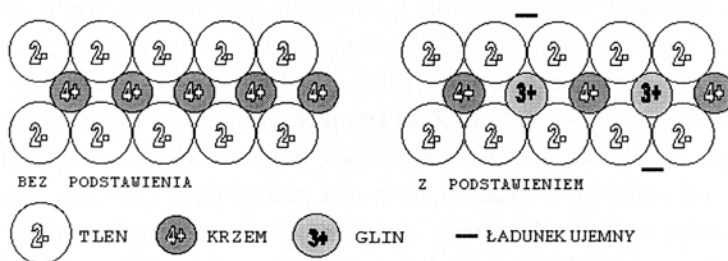
ności wpływa również temperatura. Stwierdzono, że w temperaturze 25°C i stężeniu $10^{-5} \text{ M dm}^{-3}$, występują aż cztery silnie toksyczne formy glinu [220]. Podwyższenie temperatury znacząco wpływa na wzrost toksyczności glinu [8,224].

W porównaniu do jonów glinu, toksyczność samych jonów wodorowych uważana jest za nieistotną. Ich wpływ na zmiany anatomiczne w roślinie jest mniejszy niż na zmiany fizjologiczne (głównie procesy metaboliczne), co spowodowane jest z zahamowaniem poboru kationów pokarmowych w związku ze spadkiem pojemności wymiennej korzenia.

ŁADUNEK POWIERZCHNIOWY KOLOIDÓW GLEBOWYCH

Ładunek elektryczny składników gleby można podzielić na dwa zasadnicze typy: ładunek stały i ładunek zmienny [39,282].

Ładunek stały występuje głównie w minerałach ilastych, dominujących we frakcji ilastej gleby [109]. Minerale ilaste, czyli wtórne minerały wietrzeniowe, są uwodnionymi krzemianami glinu (niekiedy magnezu) o strukturze warstwowej (pakietowej). Zbudowane są one z szeregu nakładających się na siebie płaskich warstw krzemowo-tlenowych i glinowo-tlenowych. Ładunek stały pochodzi od defektów sieci krystalicznej minerałów. Kationy o wyższej wartościowości (na przykład krzem w warstwach krzemowo-tlenowych) zastępowane są, podczas procesów genezy, przez kationy o wartościowości niższej (na przykład przez glin), w wyniku czego pojawia się nadmiar ładunku ujemnego, pochodzącego od niewysycenych wiązań tlenu. Przedstawia to poglądowo Rys. 4.

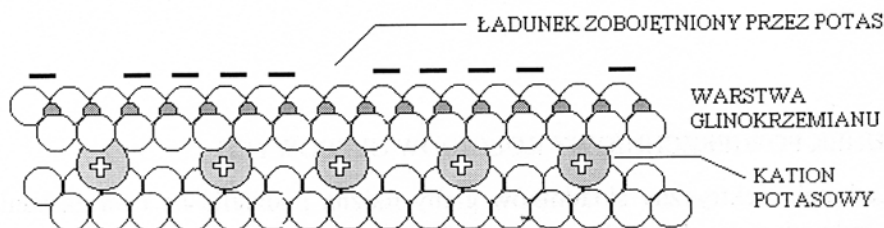


Rys. 4. Podstawienie izomorficzne krzemu przez glin w glinokrzemianach.

Fig. 4. Isomorphic substitution of Si by Al in layer silicates.

Wielkość ładunku stałego jest charakterystyczna dla typu minerału i warunków jego genezy. Często nie jest ona ilościowo równa sumarycznemu ładunkowi

defektów sieciowych, gdyż jego część może być kompensowana przez specyficznie wiązane kationy w przestrzeniach międzywarstwowych minerałów, na przykład przez kationy potasu w przypadku illitu [137]. Schematycznie przedstawia to Rys. 5.



Rys. 5. Zobojętnianie części ładunku sieciowego glinokrzemianów przez potas.

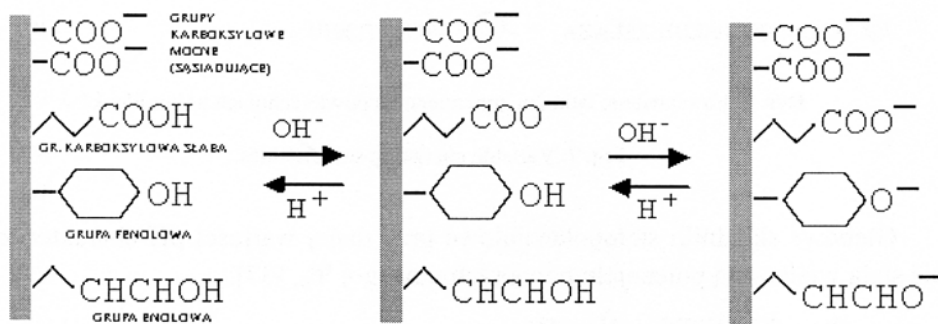
Fig. 5. Neutralization of a part of the layer charge by nonexchangeable potassium.

Ładunek stały najczęściej spotykanych minerałów glebowych wynosi od kilkudziesięciu (minerały grupy kaolinitu) poprzez kilkaset (illity) do ponad tysiąca (smektyty, zeolity) milimoli na kilogram minerału ($1 \text{ milimol} = 96,5 \text{ kulomba} = 6,023 \times 10^{20} \text{ ładunków elementarnych}$).

Wielkość ładunku stałego gleby jest niezależna od odczynu gleby, o ile oczywiście w danych warunkach nie następuje dekompozycja sieci krystalicznej minerałów.

Ładunek zmienny występuje na powierzchniach bardzo wielu składników gleby: materii organicznej [13,31,230] (w tym jej najważniejszej części - próchnicy), tlenków glinu, żelaza i krzemu [45], czy też na powierzchniach krawędzi bocznych minerałów ilastych [148,258] (na powierzchniach licowych ujawnia się ładunek stały). Wielkość ładunku zmiennego, w przeciwieństwie do ładunku stałego, zależy od odczynu i stężenia roztworu glebowego. Ładunek zmienny powstaje w wyniku reakcji odłączania i przyłączania jonów wodorowych przez powierzchniowe grupy funkcyjne, czyli w reakcjach asocjacji-dysocjacji protonów. Na powierzchni glebowej materii organicznej istnieje zdecydowana przewaga grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym. Wzrost pH roztworu glebowego powoduje neutralizację aktywnych jonów wodorowych tych grup, przy czym pozostają ujemnie naładowane ich reszty, tworząc ładunek powierzchni [197]. Powstawanie ładunku glebowej materii organicznej może być również związane ze

zobojętnianiem skompleksowanych przez nią jonów glinu [31,125,129,147,192, 198]. Kwaśne grupy funkcyjne glebowej materii organicznej (grupy karboksylowe alifatyczne i aromatyczne, grupy fenolowe i wiele innych) mają bardzo zróżnicowane właściwości kwasowe. Zależą one nie tylko od rodzaju grupy, ale i od jej lokalizacji w cząsteczce. Silniej kwaśne grupy funkcyjne zobojętniane są przy niższych wartościach pH. Coraz słabiej kwaśne grupy zobojętniane są przy coraz większym wzroście pH. Dlatego im wyższe jest pH roztworu glebowego, tym wyższy jest ładunek materii organicznej [247,304]. Z uwagi na szeroki zakres stałych dysocjacji tych grup, ładunek materii organicznej zależy od pH w sposób zbliżony do liniowego [69,125]. Grupy karboksylowe, które w molekułach glebowej materii organicznej znajdują się na tyle blisko siebie, iż ujemnie naładowane elementy tych grup tworzą powierzchnię przy której zdolna jest formować się warstwa dyfuzyjna (efekt sąsiedztwa), są zdysocjowane nawet przy dużych stężeniach jonów wodorowych w roztworze glebowym. Dlatego materia organiczna posiada ładunek ujemny nawet przy bardzo niskich wartościach pH. Powyższe procesy ilustruje Rys. 6.

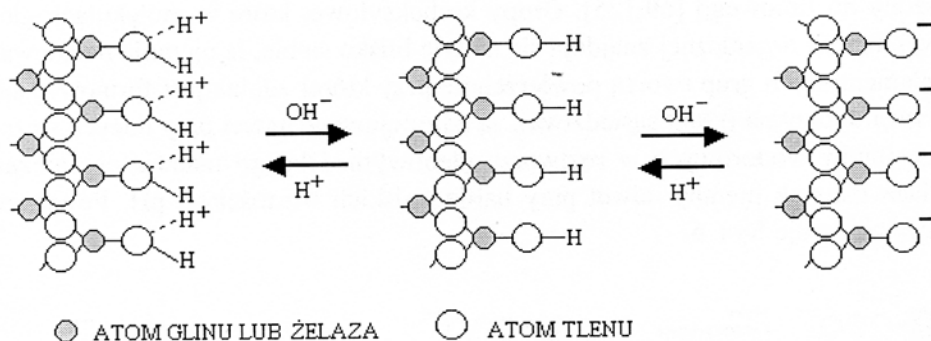


Rys. 6. Powstawanie ładunku zmiennego glebowej materii organicznej.

Fig. 6. Charging of soil organic matter with changes in pH.

W zależności od odczynu, powierzchnia niektórych mineralnych składników gleby (składniki stałopotencjałowe) może posiadać ładunek dodatni, zerowy albo ujemny, powstały w wyniku reakcji asocjacji-dysocjacji jonów potencjałotwórczych, głównie jonów wodorowych powierzchniowych grup hydroksylowych [45, 87,132,222], co zilustrowano na Rys. 7. Przy niskich wartościach pH powierzchniowe grupy -OH mogą przyłączać protony z roztworu glebowego poprzez mostki wodorowe, w

związku z czym powierzchnia zostaje naładowana dodatnio. Przy wyższych wartościach pH, w wyniku neutralizacji protonów tych grup powierzchni zyskuje ładunek ujemny. Wartość pH przy którym ładunek wynosi zero (powierzchniowe grupy hydroksylowe są nie zdysocjowane) nazwana jest punktem zerowego ładunku (PZC). Wartości PZC najczęściej występujących glebowych składników stałopotencjałowych wynoszą: 2.1-3.4 (tlenki krzemu), 4.1-6.3 (tlenki glinu), około 6 (tlenki żelaza), 7.0-8.2 (amorficzne płaszczki tlenkowe na powierzchniach minerałów ilastych), 7.2-8.2 (powierzchnie boczne minerałów ilastych) [108,112,118,221,287].



Rys. 7. Powstawanie ładunku zmiennego na powierzchniach półtoratlenków.

Fig. 7. Variable charge on sesquioxides.

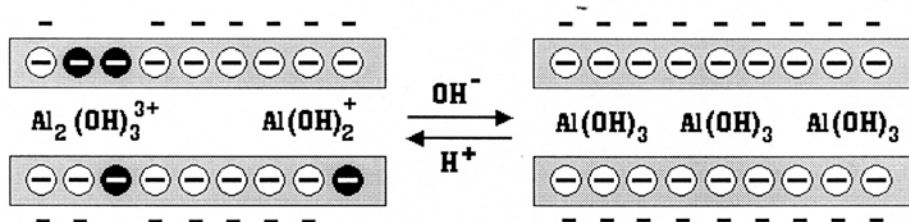
Glebowe składniki stałopotencjałowe przy danej wartości pH charakteryzują się stałą wielkością potencjału powierzchniowego, Ψ_0 , [37]:

$$\Psi_0 = 2.303RT/F (\text{pH}_0 - \text{pH}), \quad (11)$$

gdzie F jest stałą Faradaya, R uniwersalną stałą gazową, T temperatura, a pH_0 jest punktem zerowego ładunku powierzchni (PZC).

Rola tlenku krzemu w tworzeniu ładunku ujemnego gleby jest często negowana z uwagi na silne wiązanie protonu w powierzchniowych grupach silanoloowych [118]. Według Ganewa możliwa jest wewnętrzna kompensacja ładunku dodatniego krawędzi bocznych z ujemnym ładunkiem stałym sieci krystalicznej [111]. Wartość PZC amorficznych tlenków i hydroksytlenków glinu i żelaza pokrywających ujemnie naładowane powierzchnie składników glebowych jest wyższa niż wolnych tlenków Al i Fe co spowodowane jest zwiększonym przyciąga-

niem protonów związanym z obecnością ładunku ujemnego. Chemicznie czyste tlenki glinu i żelaza mogą mieć bardzo wysokie wartości PZC, nawet powyżej 10 [221,222]. Obserwowano nawet (pozorny) punkt zerowego ładunku glebowej materii organicznej całkowicie wysyczonej jonami glinu, równy 3.5 [31]. Ładunek zmienny w glebach pojawia się również w wyniku adsorpcji dodatnio naładowanych polikationów glinu i żelaza w przestrzeniach międzywarstwowych minerałów ilastych [160,238]. Wzrost pH powoduje ich zobojętnianie (zmniejszanie ładunku), co w konsekwencji powoduje uwolnienie zablokowanego ładunku stałego, czyli jego pozorny wzrost [72,73,151]. Mechanizm powyższych reakcji zilustrowany jest schematycznie na Rys. 8.



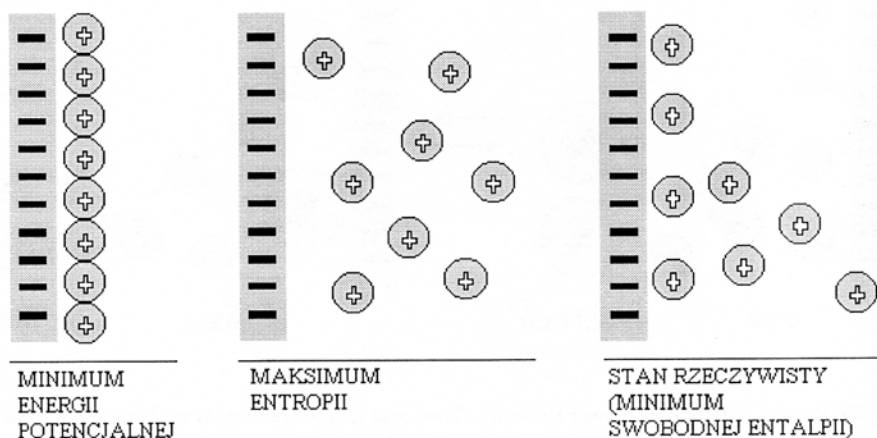
Rys.8. Blokowanie ładunku stałego przez polikationy glinu i jego uwalnianie podczas wzrostu pH.

Fig. 8. Blocking of lattice charge by Al polycations and its deblocking with pH increase.

Na powyższym rysunku ładunek wypadkowy oznaczono minusami na zewnątrz pakietu minerału (szare prostokąty), a ładunek sieciowy blokowany przy niskim pH oznaczono na czarno. Podobny efekt blokowania ładunku obserwowany jest w przypadku adsorpcji polikationów czy też naładowanych dodatnio półtoratlenków na zewnętrznych powierzchniach minerałów stałoodładowych [72, 106,151,282].

KWASOWOŚĆ WYMIENNA

Naładowana powierzchnia przyciąga z roztworu glebowego jony o przeciwnym znaku (przeciwjony) oraz odpycha jony o znaku tym samym (kojony). Dążenie układu do osiągnięcia minimalnej energii potencjalnej wymagałoby, aby przeciwjony znalazły się jak najbliżej powierzchni. Jednoczesna tendencja układu do osiągnięcia jak największego rozproszenia (entropii) powoduje dyfuzję części przeciwjonów w kierunku od powierzchni i kojonów w kierunku przeciwnym. W rezultacie, przy powierzchni, wytwarza się specyficzny rozkład przestrzenny jonów w postaci warstwy dyfuzyjnej, który wraz z naładowaną powierzchnią stanowi podwójną warstwę elektryczną (PWE) [37,258]. Budowa tej warstwy przedstawiona jest schematycznie na Rys. 9.



Rys.9. Rozkład przeciwjonów przy ujemnie naładowanej powierzchni.

Fig. 9. Distribution of counterions at (negative) charged surface.

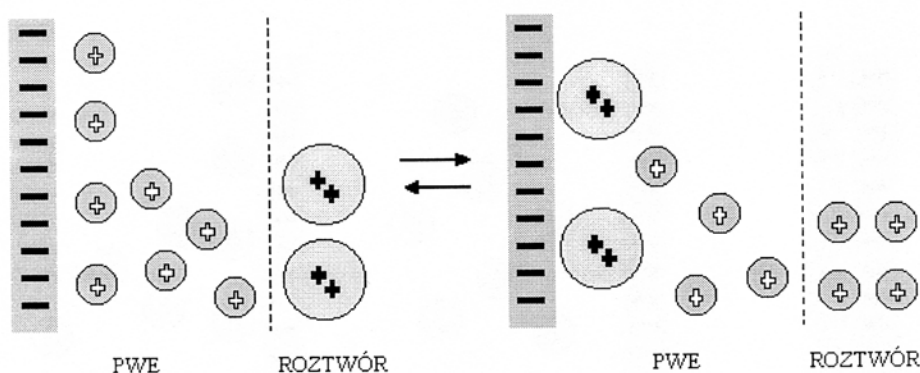
Ilość zgromadzonych (zaadsorbowanych wymiennie) przeciwjonów w warstwie dyfuzyjnej jest praktycznie równa co do wielkości ładunkowi powierzchni (niewielka część tego ładunku kompensowana jest również w procesie odpychania kationów). Podstawowe równanie Guy'a-Chapmann'a opisujące zależność ładunku powierzchniowego i potencjału powierzchniowego od stężenia elektrolitu ma postać [37,267]:

$$\sigma = (2c\varepsilon RT/\pi)^{1/2} \sinh[zF\Psi_0/(2RT)], \quad (10)$$

gdzie σ jest ładunkiem elektrycznym powierzchni, c stężeniem elektrolitu, ε stałą dielektryczną środowiska, z wartościowością przeciwjonu, Ψ_0 potencjałem powierzchniowym (ściśle potencjałem na granicy powierzchnia-warstwa dyfuzyjna), R uniwersalną stałą gazową, a T temperaturą.

Przy ujemnie naładowanych powierzchniach składników glebowych, oprócz innych kationów, adsorbują się wymiennie również te o charakterze kwaśnym. To właśnie one tworzą kwasowość wymienną gleby.

Jony związane siłami elektrostatycznymi w warstwie dyfuzyjnej mogą łatwo wymieniać się na inne, będące akurat w nadmiarze w roztworze glebowym w postaci rozpuszczalnych soli. Proces ten zobrazowano schematycznie na Rys. 10.



Rys.10. Reakcja wymiany jonowej kationów. Umowna granica pomiędzy podwójną warstwą elektryczną a roztworem glebowym oznaczona jest na rysunku pionową linią przerywaną.

Fig. 10. Exchange of cations. Dashed line is the boundary between DDL and soil solution.

Dla niewielkich wartości potencjału powierzchniowego, wzór 10 można uprościć do:

$$\sigma = \Psi_0 \epsilon \kappa / 4\pi \quad (11)$$

gdzie $\kappa = (c\pi)^{1/2} zF$. Poprzez analogię z kondensatorem płaskim o pojemności C , powierzchni S i odległości pomiędzy okładkami d , dla którego:

$$C = \sigma / \Psi_0 = \epsilon_0 \epsilon S / d, \quad (12)$$

wielkość $\epsilon \kappa / 4\pi$ może być traktowana jako pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, a wielkość κ^{-1} (odległość między okładkami) jako grubość PWE.

Z analizy równania 12 widoczne jest, że dla powierzchni stałopotencjałowych składników glebowych ($\sigma = \text{const}$), wzrost stężenia lub wartościowości przeciwjonów elektrolitu równowagowego powoduje spadek potencjału powierzchniowego. W związku z tym, stosunki ilościowe jonów na powierzchni zbliżają się do tych w roztworze i znaczna część uprzednio związanych na powierzchni jonów przechodzi do roztworu. Aby całkowicie wyrugować jony macierzyste z glebowego kompleksu sorpcyjnego, należy doprowadzić do tego, aby roztwór równowagowy praktycznie nie zawierał jonów macierzystych i prowadzić ekstrakcję kilkukrotnie zmieniając roztwór soli. Wśród wyekstrahowanych jonów znajdują się oczywiście również protony oraz kationy glinowe, tworzące kwasowość wymienną, i można je oznaczyć w ekstrakcie.

W związku z powyższym, często **kwasowość wymienna** definiowana jest właśnie jako **ta część kwasowości glebowej, która może być wyparta z gleby roztworem soli neutralnej (KCl, BaCl₂, CaCl₂)**.

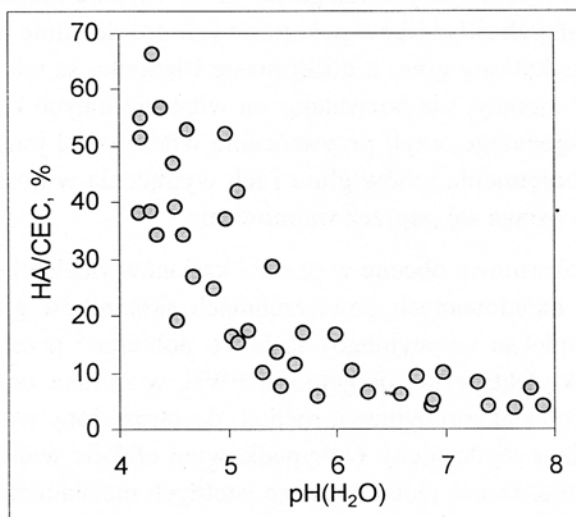
Ponieważ jednak gleba zawiera również materię organiczną i składniki stałopotencjałowe (powyżej PZC), dodatek soli obojętnej indukuje oddysocjowanie protonów z ich powierzchni. Zgodnie z powyższą definicją, protony te będą więc (niesłusznie) uznane za kwasowość wymienną. Na podstawie równania (12) można stwierdzić, że gdy $\text{pH} > \text{PZC}$ wzrost stężenia soli obojętnej powoduje wzrost ujemnego ładunku powierzchni składników stałopotencjałowych. Ponieważ $\Psi_0 = \text{const}$ (por. równanie 7), to spadek d w wyniku wzrostu κ musi powodować wzrost ładunku powierzchni σ , a więc oddysocjowanie protonów powierzchniowych grup hydroksylowych do roztworu (poniżej PZC dodatek soli powoduje asocjację jonów wodorowych z roztworu w wyniku czego pH rośnie).

Analogicznie, wzrost mocy jonowej roztworu powoduje wzrost ładunku powierzchniowego materii organicznej gleby, co związane jest również z oddysocjowaniem protonów powierzchniowych grup funkcyjnych do roztworu.

Pomiar kwasowości wymiennej gleby przeprowadza się w dwóch etapach. Wstępnie sporządza się ekstrakt glebowy poprzez zalanie gleby lub przepuszczanie przez nią stężonego roztworu soli obojętnej, który następnie miareczkuje się zasadą do punktu końcowego (pH około 7). Wielkość tak mierzonej kwasowości wymiennej zależy od stężenia użytego roztworu oraz od natury kationu i anionu soli. W przypadku obecności ładunku zmiennego w glebie, z uwagi na jego reakcje zachodzące przy wzroście mocy jonowej roztworu, stosowanie powyższej metodyki może być niepoprawne.

Kwasowość wymienna powinna być zatem definiowana jako **różnica pomiędzy wielkością pojemności wymiennej kationów** (mierzoną przy pH i stężeniu soli odpowiadającym warunkom naturalnym roztworu glebowego) **i sumą wypartych z gleby kationów zasadowych** [114,115].

Wielkość kwasowości wymiennej zależy od składu mineralogicznego gleby i udziału materii organicznej [16,62,217,278]. Z reguły jest ona większa w górnych niż w dolnych poziomach gleby [62]. Najwyższe wartości kwasowości wymiennej obserwuje się w glebach o przewodzie smektytów, a najniższe kaolinitu. Pokrycie powierzchni minerałów hydroksytlenkami glinu i żelaza również wpływa na wielkość kwasowości wymiennej, która maleje ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni ze względu na blokowanie ładunku powierzchniowego. Wymienna część kwasowości glebowej odpowiada w przybliżeniu adsorpcji jonów o charakterze kwaśnym na stałoladunkowych powierzchniach minerałów oraz tej części materii organicznej gleby, która posiada grupy funkcyjne o charakterze silnie kwaśnym. Ta część kompleksu sorpcyjnego gleby określana jest często mianem silnego acidoidu glebowego [109]. Kwasowość wymienna gleby silnie wzrasta ze spadkiem pH roztworu glebowego, głównie w związku z reakcjami roztwarzania związków glinu i wzrostem kwasowości czynnej. Zależność ta znajduje bogate potwierdzenie w literaturze [62,278]. Przykładowo zależność kwasowości wymiennej (ekstrakcja 1 mol dm⁻³ KCl) od pH pokazana jest na Rys. 11. Rysunek ten przedstawiający udział kwasowości wymiennej w pojemności jonowymiennej (CEC przy pH=8,2) skonstruowano na podstawie danych opublikowanych w pracach [29,62,153,278].



Rys. 11. Zależność kwasowości wymiennej od pH gleby.

Fig. 11. Dependence of exchange acidity on soil pH.

Za kwasowość wymienną odpowiadają głównie trójdodatnie jony glinu oraz jony wodorowe zaadsorbowane jonowymiennie na kompleksie sorpcyjnym gleby [63,139,144,153,208,278]. Przez długi okres czasu sądzono, iż jony wodorowe są bardzo silnie adsorbowane wymiennie jednak zostało udowodnione, że są one adsorbowane tak jak każdy inny kation jednowartościowy [113,278]. Ogólnie przyjmuje się, iż udział jonów wodorowych w tworzeniu kwasowości wymiennej jest szczególnie istotny w glebach organicznych, jednakże jest prawdopodobne, że obecność H^+ w ekstraktach solnych tych gleb spowodowana jest hydrolizą jonów glinu zaadsorbowanych specyficznie przez materię organiczną. W związku z powyższym rola jonów wodorowych w tworzeniu kwasowości wymiennej często jest negowana, a jej obecność przypisywana jest wyłącznie obecności glinu wymiennego.

Jak wspomniano powyżej, teoria Guy-Chapman'a przewiduje, że w pobliżu naładowanej powierzchni stosunek ilości przeciwjonów o większej wartościowości do ilości przeciwjonów o wartościowości mniejszej jest większy niż w roztworze równowagowym. Im większy jest ładunek przeciwjonu i im większa jest jego masa, tym silniej jest on wiązany przez powierzchnię i tym trudniej jest wymie-

niany przez inne przeciwjony. Dlatego też gleby kwaśne mogą tracić możliwość wiązania mineralnych składników pokarmowych: trójdodatnie jony glinowe, bądź też polimeryczne kationy glinu o dużej masie i ładunku są tak silnie wiązane, że blokują ładunek ujemny, nie pozwalając na wiązanie innych kationów. Odblokowanie ładunku ujemnego, czyli przywrócenie właściwości jonowymiennych gleby, wymaga zobojętnienia jonów glinu i ich wytrącenia w postaci tlenków i wodorotlenków, co osiąga się poprzez wapnowanie.

Składniki pokarmowe obecne w postaci kationów zaadsorbowanych wymienione na ujemnie naładowanych powierzchniach składników glebowych (kationy glebowego kompleksu sorpcyjnego) są łatwo pobierane przez rośliny. Aby zachować warunek elektrycznej obojętności PWE , w zamian za kationy pobrane z glebowego kompleksu sorpcyjnego, roślina dostarcza jony wodorowe. Jony wodorowe wydzielane są do gleby w wypadkowym efekcie wielu procesów zachodzących w roślinie. Jest to jeden z bardzo istotnych mechanizmów powodujących zakwaszenie gleb pól uprawnych, z których kationy zasadowe glebowego kompleksu sorpcyjnego usuwane są z pola wraz z plonem. W siedliskach naturalnych, pobrane kationy, a przynajmniej ich znaczna część, wracają do gleby w trakcie rozkładu resztek pozostałych po obumarłych roślinach.

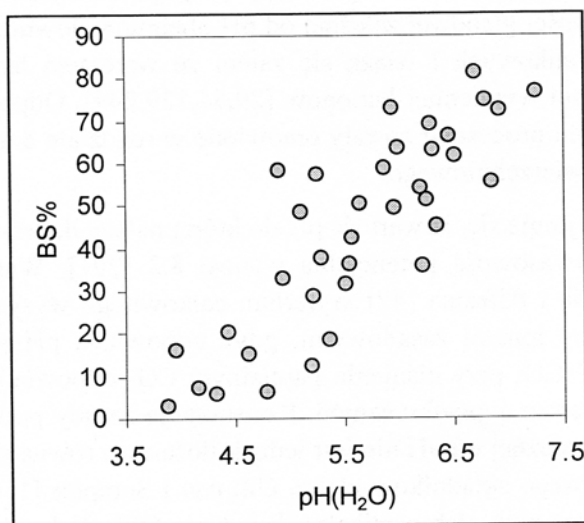
KWASOWOŚĆ HYDROLITYCZNA I STOPIEŃ WYSYCENIA KOMPLEKSU SORPCYJNEGO GLEBY JONAMI ZASADOWYMI

Kwasowość zależna od pH (hydrolityczna) odpowiada tej części kwasowości potencjalnej, która jest zobojętniana przy wzroście pH gleby do określonej wartości, z wyłączeniem kwasowości wymiennej. Reakcje zachodzące podczas zobojętniania kwasowości glebowej zależnej od pH obejmują głównie reakcje składników zmiennoładunkowych i wiążą się zatem ze wzrostem ładunku ujemnego gleby i pojemności wymiennej kationów [29,84,129,249]. Odpowiednie reakcje, towarzyszące temu procesowi zostały omówione w rozdziale dotyczącym zmiennego ładunku powierzchniowego.

Z reguły przyjmuje się, iż wartość pH do której należy doprowadzić glebę aby zneutralizować kwasowość potencjalną wynosi 8.2 [201]. Wartość ta stanowi według Bradfielda i Allisona [47] kryterium całkowitego wysycenia kompleksu sorpcyjnego gleby jonami zasadowymi, gdyż odpowiada pH gleby będącej w równowadze z CaCO_3 przy ciśnieniu parcjaldym CO_2 odpowiadającym jego zawartości w powietrzu atmosferycznym. Konsumpcja zasady podczas zobojętniania kwasowości zależnej od pH nie jest jednak ilościowo równa wzrostowi ładunku powierzchniowego składników gleby. Gillman i Sumpter [116] stwierdzili że dla badanych przez nich gleb tropikalnych jedynie 50% dodanej zasady wapniowej zostało zużyte na wzrost pojemności wymiennej kationów. Ten sam efekt stwierdzono w glebach szkockich [187] jednak w ich przypadku dawka wapna przekraczała wzrost PWK stosunkowo niewiele (średnio 12%). Zjawisko powyższe jest prawdopodobnie związane ze zobojętnieniem kwasowości wymiennej oraz częściowo ze specyficzną adsorpcją jonów wapnia przez materię organiczną gleby. Oczywiście jest, iż wzrost pH gleby prowadzi do zmniejszenia wielkości kwasowości zależnej od pH. Kwasowość zależną od pH przypisuje się często tej części glebowego kompleksu sorpcyjnego, która ma charakter słabego acidoidu

[110]. Słaby acidoid glebowy to: składniki stałopotencjałowe, składniki posiadające ładunek blokowany polikationami oraz część materii organicznej posiadająca grupy funkcyjne o niskich lub średnich wartościach stałych dysocjacji.

Zobojętnienie całkowitej kwasowości glebowej zasadą prowadzi do zwiększenia stopnia wysycenia glebowego kompleksu sorpcyjnego zasadami BS [200, 201]. Jest on z reguły definiowany jako stosunek ilości jonów zasadowych zaadsorbowanych na powierzchni kompleksu sorpcyjnego gleby do pojemności wymiennej kationów odpowiadającej punktowi pH całkowitego wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami [145]. Zagadnienie zależności BS od pH było badane wielokrotnie [200,201,279,280], jednakże do chwili obecnej nie podano ogólnego wytłumaczenia problemu. Pomiędzy wartościami BS różnych gleb przy tej samej wartości pH istnieją znaczne różnice, co pokazano przykładowo na Rys. 12, skonstruowanym na bazie prac [32,62,201,229].



Rys. 12. Zależność stopnia wysycenia glebowego kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi od pH gleby.

Fig. 12. Base saturation vs. pH dependence.

Ze względu na występowanie kwasowości potencjalnej (składników zmiennoładunkowych posiadających niezdysocjowane grupy funkcyjne) praktycznie

przy dowolnie wysokim pH gleby, uzyskany z pomiarów stopień wysycenia glebowego kompleksu sorpcyjnego zasadami nie jest całkowity nawet przy bardzo wysokich wartościach pH gleby, gdzie jony wymienne o charakterze kwaśnym praktycznie nie występują. Ponieważ glin wymienny, stanowiący o kwasowości wymiennej jest już nieobecny powyżej $\text{pH}=6$ [62,63,153,198,208,278], to w glebowym kompleksie sorpcyjnym obecne są już tylko wymienne jony zasadowe. Zatem stopień wysycenia gleby jonami zasadowymi winien być definiowany jako udział wymiennych kationów zasadowych w aktualnej (a nie w potencjalnej) pojemności wymiennej gleby [116,154].

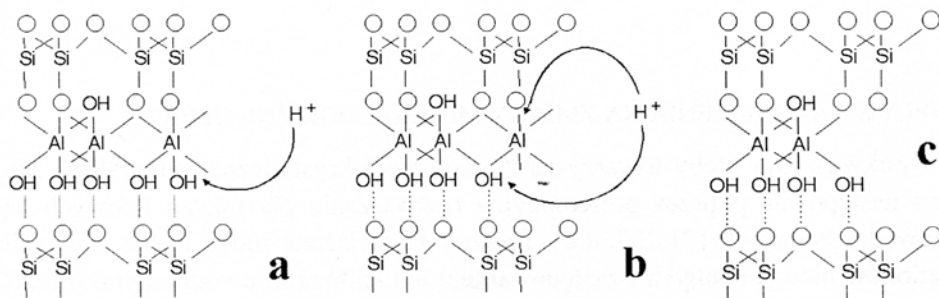
Kwasowość zależna od pH odpowiada różnicy pomiędzy całkowitą kwasowością gleby oraz sumą kwasowości wymiennej i czynnej. Pomiar kwasowości zależnej od pH wymaga więc określenia całkowitej kwasowości gleby, którą oznacza się poprzez miareczkowanie gleby do określonej wartości pH, bądź zadawanie jej buforowanymi roztworami soli i odmiareczkowywanie nie zużytego buforu [16,156,259]. Ponieważ czas ustalania równowagowej wartości pH jest bardzo długi, wielkość mierzonej kwasowości zależy od czasu prowadzenia pomiarów, a w przypadku metod ekstrakcyjnych również od ilości ekstrakcji bądź szybkości przepływu ekstrahenta przez warstwę gleby. Tak jak dla kwasowości wymiennej, wielkość mierzonej kwasowości całkowitej zależy od rodzaju jonów zasady lub soli użytej w procedurze pomiarowej [259].

Na podstawie pomiarów wielkości kwasowości zależnej od pH, kwasowości wymiennej oraz stopnia wysycenia gleby zasadami oznaczane są laboratoryjnie dawki wapnowania [36,110,196,248], chociaż wciąż najlepszą lecz długotrwałą metodą jest pomiar pH serii mieszanin wilgotnej gleby z dodatkiem różnych ilości węgla wapnia [36].

WPŁYW ZAKWASZENIA NA ZMIANY MINERALOGICZNE GLEB

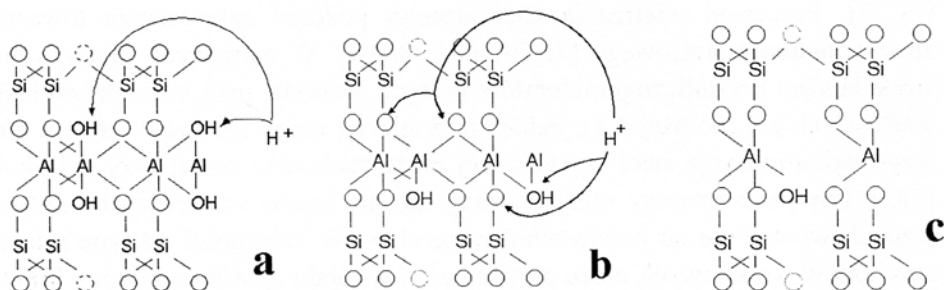
Zakwaszaniu gleby towarzyszą zmiany sieci krystalicznej minerałów. Mogą one następować poprzez preferencyjne roztwarzanie płaszczyzn licowych bądź krawędzi bocznych [71,237,308]. Procesy te związane mogą być z usuwaniem kationów niewymiennych i zastępowaniem ich kationami uwodnionymi [86,207], a w środowisku kwaśnym również polikationami glinu [23,43] lub też z włączaniem jonów wodorowych do sieci krystalicznej (konwersja kowalencyjnych wiązań tlenu na grupy hydroksylowe [237]). Obserwowana jest również destrukcja warstw oktaedrycznych, której pozostałością jest amorficzna krzemionka reliktowa [3]. Procesom wietrzenia chemicznego podczas zakwaszania towarzyszą zmiany ładunku sieciowego [46,79,160,238,301]. W warunkach glebowych destrukcja sieci krystalicznej minerałów ilastych zachodzi przy stosunkowo niskich wartościach pH (poniżej 4.5), jednak przy niskiej mocy jonowej roztworu glebowego dekompozycja sieci krystalicznej może zachodzić nawet przy pH około 7 [182]. Powyższe procesy zachodzą przy udziale jonów wodorowych zaadsorbowanych wymiennie na powierzchni minerałów. W zależności od typu minerału, atak jonów wodorowych może przebiegać w dwojaki sposób: od strony krawędzi płytki minerału (kaolinit) i od strony lica (montmorylonit), co zilustrowano na Rys. 13 i 14 (według [204]). Podczas ataku od strony krawędzi, jon wodorowy reaguje z grupą hydroksylową znajdującą się przy atomie glinu warstwy oktaedrycznej (Rys. 13a), przy czym powstaje cząsteczka wody, która może pozostać w sieci krystalicznej, bądź się z niej uwalniać. Dwa następne jony wodorowe rozrywają wiązania glint-tlen grup AlOSi i AlOH (Rys. 13b), co prowadzi do uwolnienia jonu Al , który opuszcza sieć krystaliczną (Rys. 13c). Proces powyższy zachodzi w utworzonym kanale oktaedrycznym i jego szybkość ograniczona jest dostępnością Al w tym kanale. Podczas ataku jonów wodorowych na powierzchni licowej pierwszy proton reaguje z grupą hydroksylową atomu glinu znajdującego się na dole przestrzeni heksagonalnej obecnej na licu płytki (Rys. 14a). Następne

jony wodorowe reagują tak jak w poprzednim przypadku (Rys. 14b i c). Ponieważ jednocześnie mogą reagować również atomy glinu warstwy oktaedrycznej, szybkość procesu jest znacznie większa niż dla destrukcji sieci krystalicznej od strony krawędzi, tak, że połowiczny czas reakcji jest rzędu miesiąca dla czystego montmorylonitu. Dla minerałów glebowych może być on znacznie mniejszy.



Rys. 13. Destrukcja sieci krystalicznej od strony krawędzi bocznej minerału.

Fig.13. Destruction of a mineral at the crystal lattice edge.



Rys. 14. Destrukcja sieci krystalicznej od strony licowej minerału.

Fig.14. Destruction of a mineral at the crystal lattice face.

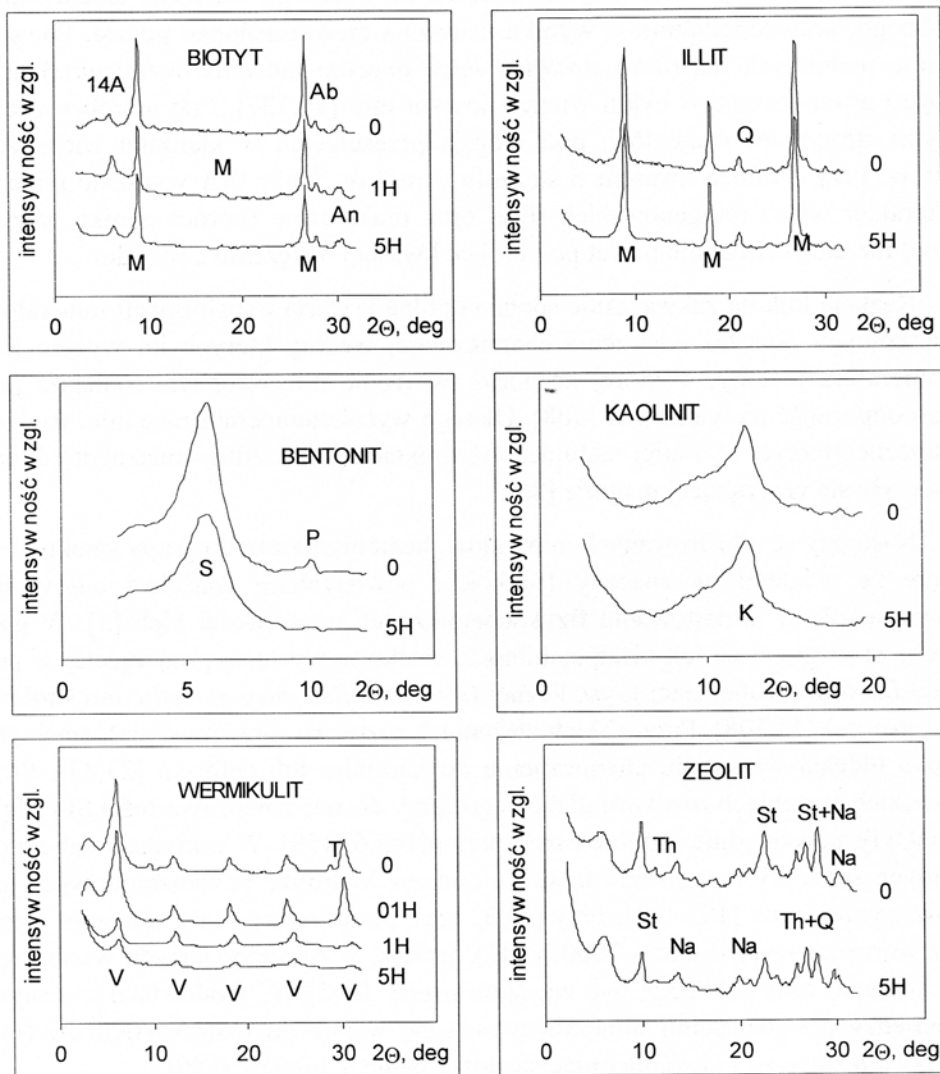
Zmiany sieci krystalicznej minerałów można zaobserwować na podstawie widm rentgenowskich. Przykładowe widma rentgenowskie ilustrujące zmiany sieci krystalicznej najczęściej występujących w glebie minerałów ilastych pod wpływem silnego zakwaszenia (2 tygodnie, 0,1, 1 oraz 5 mol dm^{-3} HCl) pokazane są na Rys. 15 (według [149]). Pierwsze dwa widma przedstawiają rentgenogramy minerałów z grupy miki: biotyty i illitu. Piki biotyty ulegają zmniejszeniu, co świadczy o destrukcji sieci krystalicznej minerału. Po zakwaszeniu pojawiają się piki w zakresie około 14-16

Angstromów (14Å). Pochodzą one z nowo utworzonego materiału smektytopodobnego, prawdopodobnie w wyniku usuwania niewymennego potasu. Powstawanie podobnych faz (*inter-stratified mica-smectite* lub *mica-vermiculite*), jest często obserwowane w cyklu wietrzeniowym mik [86,137]. Przy obróbce większymi stężeniami reagentów, piki ulegają przesunięciu w kierunku większych kątów. Przy obróbce kwasem o stężeniu 5 mol dm^{-3} pik 14Å wyraźnie maleje. Charakter widm rentgenowskich illitu oraz praktycznie (oprócz zaniku węglanów) nie ulega zmianom nawet po obróbce kwasem o stężeniu 5 mol dm^{-3} .

Reakcja mik na zakwaszanie spełnia ogólne kryteria transformacji minerałów pierwotnych podczas wietrzenia chemicznego, według których im wyższa jest temperatura magmy, w której zachodzi tworzenie minerału, tym mniejsza jest jego odporność na wietrzenie [308]. Dlatego wysokotemperaturowe miki trioktaedryczne (biotyt) są mniej stabilne, niż dioktaedryczne (illit, muskowit), które tworzyły się w stygnącej magmie [86].

Następny ze zilustrowanych minerałów, bentonit, należy do grupy smektytów, które ze względu na znaczny ładunek i powierzchnię właściwą odgrywają znaczną rolę w kształtowaniu fizykochemicznych właściwości gleb [3]. W glebach, ze względu na ich niską stabilność, smektyty występują najczęściej w postaci faz o mieszanej sieci krystalicznej (*interstratified mica-smectite* lub *kaolinite-smectite*) [43,308]. Przy niskich stężeniach roztworu (przemywanie), smektyty łatwo ulegają wietrzeniu chemicznemu do kaolinitu lub chlorytu [23,43]. Przy wysokich stężeniach roztworu glebowego (przy dostatecznej zawartości Si i Mg), smektyty są względnie stabilne nawet przy $\text{pH}=3.6$ [159]. W warunkach laboratoryjnych smektyty mogą roztworzać się poprzez hydrolizę powierzchniowych jonów wymiennych [105,182]. Przy $\text{pH} 3$, czas, po którym połowa minerału ulega rozтворzeniu wynosi około 2000 h [43], jednak, w niesprzyjających warunkach glebowych, czas ten może być znacznie niższy [245]. W środowisku kwaśnym pomiędzy płaszczyznami minerału tworzą się warstewki hydroksytlenków (*hydroxy interlayered clays*), blokując sieciowy ładunek ujemny [160].

Widma rentgenowskie bentonitu pokazują destrukcję sieci krystalicznej po obróbce kwaśnej (obniżenie wysokości pików). Rozтворzeniu ulegają również praktycznie wszystkie minerały domieszkowe (paragonit, szpaty). Szpaty o wymiarach odpowiadających frakcjom pyłu i iłu łatwo ulegają wietrzeniu chemicznemu [44,55,236].



Rys. 15. Widma rentgenowskie minerałów ilastych przed i po zakwaszeniu.

Fig. 15. XRD spectra of selected minerals before and after acid treatment.

Oznaczenia: Ab-albit, An-anortyt, Ca-węglany, F-szpaty polne, K-kaolinit, M-mika, 14A- pik 14 Angstrémów, P-paragonit, Q-kwarc, S-smektyt, T-talk, Th-tomsonit, V-wermikulit, Na-natrolit i St-stylbit (zeolity). 0- minerał naturalny; 01H, 1H i 5H -obróbka 0.1, 1 i 5 mol dm^{-3} HCl.

Kaolinit jeden z najbardziej rozpowszechnionych minerałów w glebach [3], jako produkt chemicznego wietrzenia wielu minerałów pierwotnych i metamorficznych [78], jest dość odporny na zmianę warunków środowiska [103,104]. Widmo rentgenowskie kaolinitu praktycznie nie ulega zmianom po zakwaszeniu minerału natomiast znacznie maleje pik domieszek illitowych (miki) i wzrasta zawartość kwarcu.

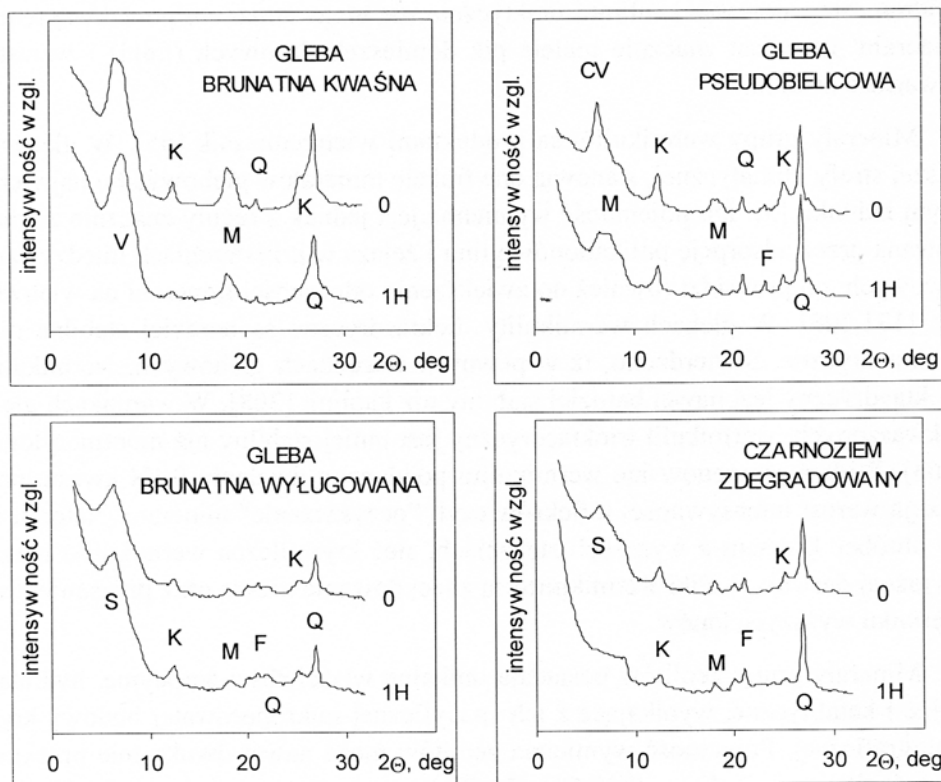
Minerały grupy wermikulitu są produktami wietrzenia mik [55]. W glebach naszej strefy klimatycznej, stanowią one frakcję minerałów glebowych o największym ładunku [3]. Ich pojemność wymienna jest jednak z reguły znacznie zredukowana przez adsorpcję polikationów glinu i żelaza w przestrzeniach międzywarstwowych, co prowadzi również do zwiększenia odporności minerału na wietrzenie [171,308]. W glebach wermikulity dioktaedryczne są bardziej stabilne niż trioktaedryczne. Stwierdzono, iż w pewnych warunkach glebowych, wermikulit dioktaedryczny jest nawet bardziej stabilny niż kaolinit [308]. W warunkach gleb zakwaszonych, wermikulit trioktaedryczny jest mniej stabilny niż montmorylonit [163]. Widma rentgenowskie wermikulitu poddanego działaniu 0.1N kwasu, pokazują wzrost intensywności refleksów czyli "oczyszczanie" minerału. Natomiast po obróbce kwasem o wyższych stężeniach, sieć krystaliczna wermikulitu ulega wyraźnej destrukcji. Piki wermikulitu są zdecydowanie niższe oraz przesunięte w kierunku wyższych kątów.

Minerały grupy zeolitów posiadają unikalne właściwości sorpcyjne, hydratacyjne i katalityczne, wynikające z ich specyficznej mikroporowatej budowy krystalograficznej. Pojemność wymienna zeolitów może nawet dwukrotnie przekraczać tę dla wermikulitów [205,50]. Zeolity występują z reguły w glebach alkalicznych i pochodzenia wulkanicznego [3], gdyż ich stabilność w środowisku kwaśnym jest niewielka [205], jednak obserwowano również występowanie zeolitów w glebach kwaśnych, nawet przy $\text{pH}=2$, w glebie Mt. Baker (USA) [3].

Widma rentgenowskie zeolitu, którego głównymi składnikami są stylbit i natrolit, pokazują, że po obróbce w środowisku kwaśnym wyraźnie zmniejsza się intensywność pików stylbitu oraz nieco mniej - natrolitu. Intensywność refleksu smektytu, obecnego tu jako minerał domieszkowy, wyraźnie maleje po obróbce kwasem.

Minerały ilaste obecne w glebach ulegają również wyraźnym zmianom w trakcie zakwaszania. Przykładowe widma rentgenowskie pokazujące zmiany mi-

neralogiczne frakcji ilastych kilku gleb przed i po ich obróbce kwasem przedstawia Rys. 16 (według [149]).



Rys. 16. Widma rentgenowskie gleb przed i po zakwaszeniu. Oznaczenia: jak na Rys. 9.

Fig. 16. XRD spectra of control (0) and 1 mol dm⁻³ HCl treated (1H) soils.

Głównym składnikiem frakcji ilastej gleby brunatnej kwaśnej (Bukowina Tatrzańska) jest wermikulit dioktaedryczny. Mineral ten jest stabilny po zakwaszeniu gleby choć jego pik ulega niewielkiemu przesunięciu w stronę wyższych kątów. Po zakwaszeniu pojawiają się nieznaczne ilości szpatów, które prawdopodobnie przechodzą do frakcji ilastej w wyniku dyspersji cząstek o większych rozmiarach. Obecny w glebie kaolinit jest znacznie mniej stabilny przy niskich pH niż inne minerały (w tym wermikulit) i jego piki praktycznie zanikają.

Minerał o mieszanej sieci krystalicznej: chlorytowy wermikulit, obecny w glebie pseudobielicowej (Rudnik, Lubelskie) jest natomiast bardzo nietrwały w środowisku kwaśnym.

Rentgenogramy gleb zawierających smektyty pokazują, że również minerały tej grupy mogą wykazywać różną stabilność w warunkach zakwaszania. Smektyty obecne w glebie brunatnej wyługowanej (Rudnik, Lubelskie) wydają się być wyjątkowo odporne na atak jonów wodorowych, natomiast w czarnoziemie zdegradowanym (Werbkowice, Lubelskie) ulegają one praktycznie całkowitej destrukcji. Minerały grup miki i kaolinitu obecne w tej glebie są wyraźnie bardziej odporne na zmiany warunków środowiska niż smektyty.

Stabilność czystych minerałów jest większa niż minerałów glebowych [309, 188]. Indywidualne różnice w stabilności minerałów glebowych mogą mieć związek z warunkami procesu glebotwórczego [288] - na przykład z długotrwałym wpływem procesów zakwaszania czy przemywania [140,150,176]. Mogą one też zależeć od własności buforowych gleby, zawartości i składu frakcji ilastej, czy też od charakterystyki glebowej materii organicznej, która z jednej strony może przyspieszać procesy destrukcji minerałów (poprzez kompleksowanie jonów wielowartościowych pochodzących z destrukcji sieci, a więc obniżenie ich stężenia w roztworze i przesunięcie równowagi reakcji na prawo – w kierunku destrukcji), z drugiej jednak zdolna jest je hamować (poprzez agregację bądź tworzenie płaszczyków ochronnych zabezpieczających przed bezpośrednim atakiem jonów wodorowych [81,172,189,256,277]).

WPLYW ZAKWASZENIA NA MIKROSTRUKTURĘ GLEBY

W uproszczeniu można przyjąć, iż za mikrostrukturę gleby odpowiada stan agregacyjny cząstek glebowej fazy stałej o dużym stopniu dyspersji, a więc cząstek o rozmiarach koloidalnych lub zbliżonych do koloidalnych. Cząstki te znajdują się w glebie w dużym zagęszczeniu, jak również są polidispersyjne, co znacznie zawęża zakres stosowalności praw obowiązujących układy koloidalne do opisu ich zachowania. Przy zaniedbaniu wpływu pola grawitacyjnego oraz oddziaływań specyficznych (cementowanie, mostki jonowe) za oddziaływanie między cząstkami odpowiedzialne są siły dyspersyjne van der Waalsa, F_{vw} oraz siły oddziaływania elektrostatycznego, F_e [37,258,267,293]. Siły van der Waalsa są siłami przyciągania, występującymi pomiędzy wszystkimi atomami oddziałujących ze sobą cząstek. Zatem wypadkowa sił van der Waalsa pomiędzy cząstkami zależy od ich kształtu i rozmiaru. W najprostszym przypadku, dla dwóch płaskich cząstek, których rozmiary liniowe są znacznie większe od odległości pomiędzy nimi, całkowita siła przyciągania pomiędzy przyjmuje postać [124]:

$$F_{vw} = -Kh^{-3} \quad (13)$$

gdzie K jest stałą Hamakera a h odległością pomiędzy cząstkami.

Siły oddziaływania elektrostatycznego F_e mają charakter odpychania jeżeli znaki potencjałów powierzchniowych oddziałujących cząstek są takie same, a przyciągania, jeżeli są przeciwne. Dla wyżej zdefiniowanego kształtu cząstek, gdy posiadają one tę samą wartość i znak potencjału powierzchniowego, wielkość F przypadającą na jednostkę powierzchni opisuje się wzorem:

$$F_{el} = 64cRT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (14)$$

gdzie $\gamma = \tanh(zF\Psi_0/4RT)$.

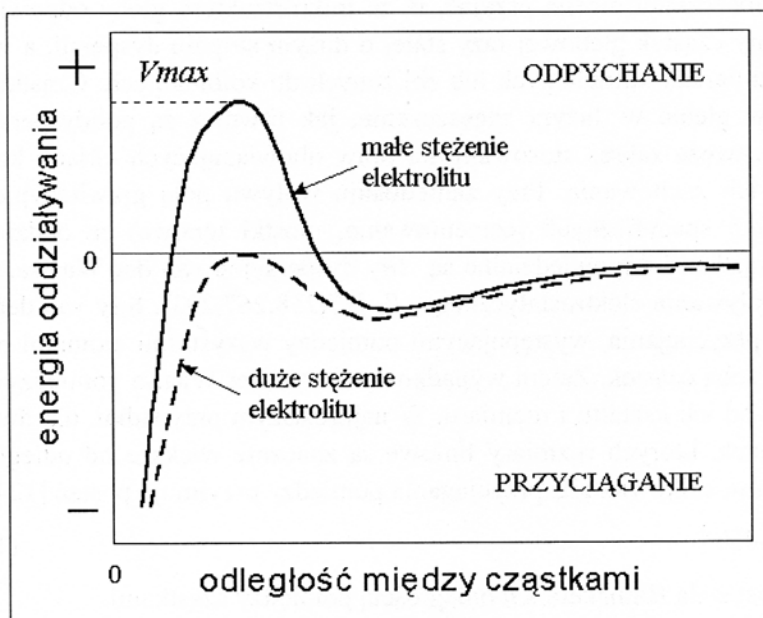
Wypadkowa siła oddziaływania pomiędzy cząstkami, F , równa jest sumie sił van der Waalsa i sił oddziaływania elektrostatycznego:

$$F = F_{vw} + F_e = -Kh^{-3} + 64cRT\gamma^2 \exp(-\kappa h). \quad (15)$$

Całkowita energia oddziaływania cząstek, V , wynosi więc:

$$V = \int_{\infty}^h F dh = 1/2Kh^{-2} + 64cRT\gamma^2/\kappa \exp(-\kappa h). \quad (16)$$

W przypadku ogólnym, rozwiązanie tego równania w zależności od odległości pomiędzy cząstkami przedstawione jest schematycznie na Rys. 17.



Rys. 17. Energia oddziaływania ujemnie naładowanych cząstek w zależności od odległości.

Fig. 17. Energy of interaction between negatively charged particles vs. distance.

Dla dużych wartości h , całkowita energia oddziaływania jest ujemna, gdyż przeważa wpływ przyciągania vanderwaalsowskiego, malejącego wolniej w miarę wzrostu odległości (około h^{-2}) niż odpychanie elektrostatyczne. W miarę

zmniejszania odległości pomiędzy cząstkami, dodatni składnik (elektrostatyczne odpychanie) wzrastający wykładniczo ze zmniejszaniem odległości może zdobyć przewagę i spowodować odwrócenie znaku V w kierunku odpychania. Przy dalszym zmniejszaniu h , powinna znowu zacząć dominować składowa przyciągania, malejąca formalnie do nieskończoności gdy h dąży do zera, ponieważ składowa odpychania dąży wtedy do wartości stałej równej $64cRT\gamma^2/\kappa$. Należy zauważyć, iż w pewnej odległości pomiędzy cząstkami występuje bariera potencjału odpychającego V_{max} (krzywa ciągła dla niskich stężeń elektrolitu równowagowego). Na podstawie równania (16), można zauważyć, że wartość V maleje, gdy moc jonowa elektrolitu rośnie (wielkość $\exp(-\kappa h)$ maleje gdy κ rośnie oraz potencjał powierzchniowy dąży do zera więc maleje wartość $\tanh(zF\Psi_0/4RT)$). Przy dużych stężeniach elektrolitu, wielkość bariery potencjału odpychającego może przyjąć wartość zerową (krzywa przerywana na Rys. 17) i cząsteczki agregują spontanicznie. Należy zaznaczyć, iż na wysokość V_{max} wyraźny wpływ ma wartościowość dominującego przeciwjonu. Zgodnie z regułą Schultzego Hardyego, wpływ przeciwjonu na obniżenie wielkości bariery potencjału odpychającego jest proporcjonalny do szóstej potęgi jego wartościowości [293].

Jeżeli cząstki znajdują się w stanie zdyspergowanym (duże h), to bariera potencjału V_{max} hamuje agregację cząstek. Zgodnie z teorią Dieriaquina, Landaua, Verveya i Overbeeka [293] gdy V_{max} wynosi zero, cząstki zaczynają agregować. Cząstki składników stałoladunkowych gleby agregują zatem pod wpływem wzrostu stężenia roztworu glebowego, powodującego jednoczesny spadek wielkości potencjału powierzchniowego i zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej. Cząstki składników stałopotencjałowych najlepiej agregują przy pH odpowiadającym punktowi zerowego ładunku gdyż wtedy wartość potencjału powierzchniowego wynosi zero i nie tworzy się warstwa dyfuzyjna. Przy stałej wartości pH, zwiększenie mocy jonowej roztworu równowagowego może również powodować agregację cząstek poprzez kompresję warstwy dyfuzyjnej, prowadzącej do zmniejszenia sił odpychania. Przy dostatecznie dużych wartościach potencjału powierzchniowego, wzrost mocy jonowej elektrolitu może być niewystarczający do takiego obniżenia V_{max} aby powodowało to agregację cząstek. W przypadku glebowej materii organicznej, wpływ stężenia roztworu jest analogiczny. Materia organiczna lepiej agreguje przy niskich wartościach pH, ponieważ obniżanie pH prowadzi do zmniejszenia wielkości jej ładunku powierzchniowego i tym samym potencjału powierzchniowego. Jeżeli weźmiemy pod uwagę przypadek, gdy oddziałujące cząstki posiadają przeciwne znaki potencjałów powierzchniowych, to

składowa oddziaływania elektrostatycznego będzie miała charakter przyciągania. Zatem i wypadkowa siła oddziaływania pomiędzy cząstkami ma charakter przyciągania niezależnie od odległości pomiędzy cząstkami, które w konsekwencji preferencyjnie łączą się w agregaty. Jeżeli zatem w glebie obecne są cząstki składników zmiennoładunkowych znajdujące się w danych warunkach poniżej PZC, to agregują one preferencyjnie z ujemnie naładowanymi składnikami stałoładunkowymi i materią organiczną [152,183,241,277]. W pewnych przypadkach tworzenie takich agregatów odpowiedzialne jest za blokowanie ładunku glebowego [72,122]. Z uwagi na fakt, iż stałoładunkowe minerały ilaste posiadają powierzchnie krawędzi bocznych o charakterze stałopotencjałowym, możliwe jest w pewnych warunkach (pH poniżej PZC krawędzi i niska moc jonowa) agregowanie dodatnio naładowanych krawędzi z ujemnie naładowanymi powierzchniami licowymi [235,250,263,286]. Prowadzi to do powstania mikrostruktury typu domku z kart. Gdy cząstki składników glebowych znajdują się w stanie zagregowanym, zmiany parametrów środowiska zewnętrznego (pH i mocy jonowej) w kierunku odwrotnym do zmian powodujących agregację cząstek, mogą prowadzić do ich dyspersji. Bariera energetyczna przeciwdziałająca dyspersji jest jednak znacznie większa niż bariera V_{max} przeciwdziałająca agregacji, gdyż jej wielkość silnie wzrasta w miarę zmniejszania odległości na jaką zbliżone są do siebie cząstki w agregacie. Trwałość mikrostruktury gleby zależy zatem w dużym stopniu od wzajemnego ułożenia cząstek. Zniszczenie struktury agregacyjnej wymaga więc relatywnie większych zmian pH i mocy jonowej niż te, które prowadzą do agregacji [91,235,263,287].

WPLYW GLINU NA POBIERANIE SKŁADNIKÓW POKARMOWYCH PRZEZ ROŚLINĘ

Pobieranie składników pokarmowych uwarunkowane jest zapotrzebowaniem rośliny na pierwiastki biogenne środowiska zewnętrznego. Zapotrzebowanie to zmienia się pod względem ilościowym i jakościowym w różnych okresach ontogenezy rośliny. Najintensywniejsze wchłanianie składników pokarmowych na jednostkę masy lub objętości, przypada na okres kiełkowania. W tym okresie jednak roślina czerpie składniki pokarmowe głównie z tkanki zapasowej. Maksimum zapotrzebowania rośliny w makro- i mikroelementy przypada na fazę kwitnienia i tworzenia ziarniaków. Młode rośliny pobierają szczególnie dużo fosforu, następnie zwiększają zapotrzebowanie na potas, a w końcu na azot. Zapotrzebowanie na inne składniki pokarmowe związane jest również z poszczególnymi fazami rozwoju i intensywnością zachodzących w roślinie procesów metabolizmu.

Zarówno obniżenie wartości pH, jak i obecność jonów glinu powoduje z reguły spadek stężenia makro- i mikroelementów w części nadziemnej i korzeniu roślin [18,19, 75], co przykładowo pokazuje Tabela 1 [według 265]. Spadek zawartości większości pierwiastków jest zdecydowanie bardziej wyraźny w korzeniach niż w częściach nadziemnych. Dla fosforu obserwuje się zależność odwrotną. Prawdopodobnie wiązanie fosforu przez glin na powierzchni korzeni, w wolnych przestrzeniach międzykomórkowych oraz w ścianie komórkowej i plazmalemie jest na tyle duże, że ogólna zawartość fosforu w korzeniach jest znaczna, natomiast zahamowany jest transport fosforu do części nadziemnych rośliny. Rośliny bardziej odporne na stres glinowy wykazują mniejszy spadek zawartości makro- i mikroelementów. Większość badań pokazuje, że stężenie glinu w korzeniach roślin nie jest skorelowane z genetycznie uwarunkowaną tolerancją na ten metal [7,9,10].

Tabela 1. Procentowa zawartość wybranych pierwiastków w suchej masie korzenia i części nadziemnej wybranych roślin zbożowych. *- stężenie glinu podczas stresu [mg/dm³]. Azot oznaczany metodą Kieldahla, pozostałe pierwiastki ICP AES

Table 1. Selected elements in roots and upper parts of control and Al stressed cereal plants (w/w%)

Wariant	Ca	Mg	Fe	Mn	K	P	N	Al
JĘCZMIEN JARY ARS KORZEŃ								
pH7	1.10	0.28	0.25	0.06	1.57	0.16	1.90	----
pH4	0.40	0.21	0.15	0.03	0.96	0.12	2.00	----
Al 5*	0.35	0.16	0.14	0.02	0.40	0.10	1.50	0.02
Al 10*	0.08	0.10	0.12	0.02	0.31	0.09	1.60	0.04
Al 20*	0.04	0.07	0.11	0.02	0.30	0.09	1.70	0.04
JĘCZMIEN JARY ARS CZĘŚĆ NADZIEMNA								
pH7	0.32	0.40	0.04	0.006	5.00	0.40	2.70	----
pH4	0.21	0.34	0.04	0.006	5.02	0.20	2.40	----
Al 5*	0.14	0.19	0.03	0.006	4.40	0.10	2.50	0.004
Al 10*	0.10	0.19	0.02	0.007	4.28	0.10	1.60	0.007
Al 20*	0.10	0.09	0.02	0.007	4.20	0.09	1.40	0.007
PSZENICA LANCA KORZEŃ								
pH7	1.44	0.38	0.20	0.004	1.90	0.17	1.50	----
pH4	1.03	0.38	0.20	0.005	1.50	0.16	1.50	----
Al 5*	0.70	0.20	0.15	0.003	0.90	0.11	1.30	0.02
Al 10*	0.17	0.11	0.10	0.001	0.40	0.13	1.20	0.04
Al 20*	0.16	0.06	0.08	0.001	0.15	0.14	1.10	0.04
PSZENICA LANCA CZĘŚĆ NADZIEMNA								
pH7	0.30	0.20	0.07	0.004	5.20	0.20	3.70	----
pH4	0.20	0.18	0.06	0.004	4.93	0.20	3.30	----
Al 5*	0.14	0.17	0.04	0.003	3.90	0.15	2.90	0.007
Al 10*	0.13	0.09	0.02	0.001	2.40	0.10	1.80	0.007
Al 20*	0.13	0.09	0.01	0.001	2.15	0.10	1.50	0.006
PSZENICA INIA 66/16 KORZEŃ								
pH7	1.80	0.30	0.24	0.04	2.70	0.27	2.70	----
pH4	1.60	0.25	0.24	0.04	2.70	0.26	2.60	----
Al 5*	0.50	0.10	0.20	0.03	2.50	0.25	2.07	0.006
Al 10*	0.30	0.10	0.18	0.02	2.60	0.22	1.80	0.05
Al 20*	0.30	0.09	0.15	0.02	2.50	0.20	1.80	0.02

Tabela 1. C.d.

Table 1. Continued

warian	Ca	Mg	Fe	Mn	K	P	N	Al
PSZENICA INIA 66/16 CZĘŚĆ NADZIEMNA								
pH7	0.70	0.40	0.03	0.02	7.20	0.46	3.40	----
pH4	0.68	0.38	0.03	0.02	7.18	0.40	3.50	----
Al 5*	0.60	0.35	0.02	0.02	6.50	0.32	2.80	0.008
Al 10*	0.70	0.33	0.02	0.02	6.40	0.28	2.70	0.008
Al 20*	0.70	0.20	0.02	0.01	6.10	0.13	2.60	0.007
PSZENŻYTO DEBO KORZEŃ								
pH7	2.20	0.40	0.16	0.002	1.40	0.17	2.79	----
pH4	1.60	0.35	0.15	0.003	1.20	0.15	2.81	----
Al 5*	1.40	0.20	0.04	0.003	0.73	0.11	2.73	0.003
Al 10*	0.70	0.20	0.03	0.004	0.61	0.11	1.80	0.05
Al 20*	0.32	0.21	0.02	0.007	0.22	0.08	1.20	0.06
PSZENŻYTO DEBO CZĘŚĆ NADZIEMNA								
pH7	0.78	0.38	0.07	0.004	4.07	0.52	3.16	----
pH4	0.70	0.32	0.04	0.004	3.93	0.49	3.07	----
Al 5*	0.28	0.28	0.02	0.009	3.81	0.32	2.99	0.004
Al 10*	0.14	0.29	0.02	0.006	3.00	0.22	2.80	0.004
Al 20*	0.11	0.20	0.01	0.007	2.66	0.20	2.40	0.004
ŻYTO DAŃKOWSKIE ŻŁOTE KORZEŃ								
pH7	1.56	0.23	0.18	0.005	1.60	0.25	2.30	----
pH4	1.50	0.20	0.16	0.004	1.70	0.25	2.31	----
Al 5*	1.48	0.18	0.17	0.004	1.55	0.22	2.30	0.05
Al 10*	0.28	0.17	0.14	0.003	0.68	0.20	2.00	0.07
Al 20*	0.17	0.14	0.10	0.002	0.57	0.13	1.73	0.10
ŻYTO DAŃKOWSKIE ŻŁOTE CZĘŚĆ NADZIEMNA								
pH7	0.29	0.40	0.03	0.004	5.12	0.31	3.17	----
pH4	0.30	0.22	0.03	0.004	5.10	0.29	3.16	----
Al 5*	0.28	0.22	0.03	0.003	4.95	0.28	3.17	0.002
Al 10*	0.23	0.09	0.02	0.002	4.87	0.25	3.03	0.002
Al 20*	0.12	0.09	0.02	0.001	4.26	0.16	2.01	0.007

W glebach kwaśnych i bardzo kwaśnych zmniejsza się zarówno stężenie składników pokarmowych, przede wszystkim wapnia, magnezu i potasu, jak i ich pobieranie przez rośliny. Jony glinu konkurują z innymi jonami o miejsca wymiany jonowej. Dlatego też podwyższone stężenie glinu powoduje ograniczenie przyswajalności i niedobór tych jonów w roślinie. Stosowanie wapnowania koryguje to niekorzystne zjawisko poprzez podwyższanie odczynu gleby i ograniczenie ilości dostępnych dla roślin form glinu. Ograniczenie pobierania kationów przez rośliny w obecności podwyższonego stężenia jonów glinu stwierdzono w wielu badaniach zarówno w warunkach glebowych jak i hydroponicznych [75,88-90,209,264]. Ograniczenie ilości pobranych Ca^{+2} , Mg^{+2} i K^{+} może wiązać się bądź z antagonizmem tych pierwiastków i glinu, bądź ze zmianą reakcji biochemicznych zachodzących w cytoplazmie, indukowanych obecnością jonów glinu [191]. Kinraide i in. [169,173] w swoich badaniach uszeregowali kationy według skuteczności ich konkurowania z jonami glinu: $\text{H}^{+}=\text{Me}^{+3}>\text{Me}^{+2}>\text{Me}^{+}$. Szereg ten dla czterech kationów badanych przez Grauera i Horsta [120] przedstawia się następująco $\text{H}^{+}>>\text{Ca}^{+2}>\text{Mg}^{+2}>>\text{K}^{+}$. Maksimum wypierania wapnia, magnezu i potasu przez glin ma miejsce przy $\text{pH}=4,4\pm 0,4$ [158]. Przy dalszym spadku pH dochodzi między innymi do protonizacji powierzchniowych grup karboksylowych, na skutek czego następuje ograniczenie zdolności korzeni do adsorpcji innych kationów [95]. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że powierzchnie komórek roślinnych (ściana komórkowa, plazmalema) mają przewagę ładunków ujemnych, z większą energią wiążą więc kationy o wyższej wartościowości, takie jak Al^{+3} . Ponadto miejsca adsorpcji Ca^{+2} (kanały jonowe) pokrywają się w dużym zakresie z miejscami wiązania glinu. Od stężenia jonów wapnia zależy aktywność kalmoduliny, która tworzy aktywny kompleks Ca-kalmodulina. Kompleks Al-kalmodulina jest nieaktywny i tym samym blokuje funkcje białka jako regulatora. Ma więc pośredni wpływ na aktywność procesów metabolizmu i niedobór substancji pokarmowych [268,268].

Obecność glinu wpływa również na dostępność anionów, głównie fosforanów. Tworzenie trudno rozpuszczalnych związków fosforu z glinem na powierzchni korzeni i w ich wnętrzu, prowadzi do niedoboru fosforu w roślinie [22, 228]. Hamuje to niektóre procesy metabolizmu, jak syntezę kwasów nukleinowych i aktywność enzymatyczną. Od obecności fosforu zależy aktywność enzymatyczna NAD - kinazy (ATP-NAD-2-fosfortransferaza), jedyne go znanego enzymu katalizującego fosforylację NAD w obecności ATP, pełniące go znaczną

rolę w syntezie nukleotydów pirydynowych (NAD, NADP), ważnych dla kluczowych reakcji metabolicznych [191].

Kumulacja glinu w wolnej przestrzeni komórkowej opiera się w dużej mierze na oddziaływaniach jonów glinu z komponentami ściany komórkowej i plazmalemmy. Sorpcja glinu przez ściany komórkowe zależy od zawartości w nich wolnych grup karboksylowych. Wolne grupy karboksylowe pektyn i hemicelulozy mogą tworzyć tak silne wiązania kowalencyjne z glinem, że nawet przy pH 2 jony wodorowe nie są w stanie wyprzeć jonów Al^{+3} [254,295,296]. Wiązanie glinu odbywa się też na zasadzie wymiany jonowej. Zdaniem Veltrupe [292] glin wpływa bezpośrednio na enzym H-ATP-azę, ograniczając jego aktywność, a więc zmniejszając ilość jonów wodorowych wydzielanych do apoplastu. W ten sposób ograniczona zostaje aktywność pompy protonowej, ważnego mechanizmu aktywnego transportu jonów przez błony cytoplazmatyczne.

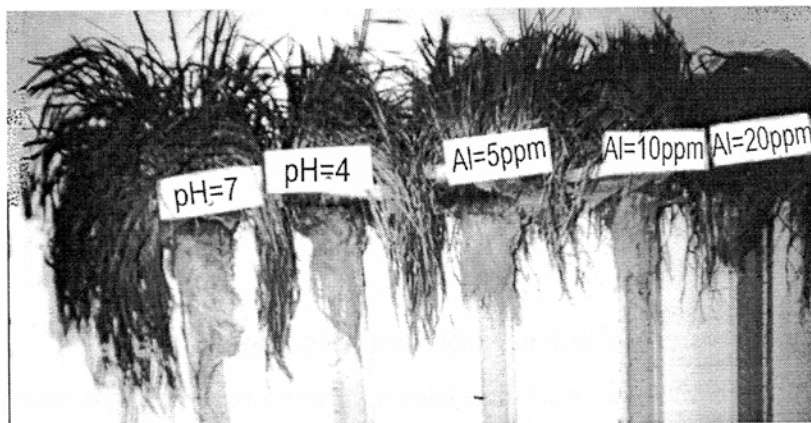
ZMIANY MORFOLOGICZNE ROŚLINY POD WPLYWEM GLINU

Naruszenie wzrostu i rozwoju systemu korzeniowego i ograniczenie pobierania składników pokarmowych prowadzi do zmian morfologicznych w roślinach, a to z kolei do znacznego spadku ich plonowania. Na glebach kwaśnych z dużą ilością glinu ruchomego, rośliny zbożowe wykazują małą zdolność krzewienia i zmniejszone rozmiary poszczególnych organów. Toksyczne działanie jonów glinu może prowadzić w konsekwencji do zahamowania lub ograniczenia kłoszenia. Słabo wykształcony kłos daje słabe, zdeformowane ziarno, co powoduje spadek wielkości i jakości plonu. Przykładowo wzrost i rozwój roślin w warunkach stresu pokazano na fotografiach 1 i 2 [według 265].



Fot. 1. Pszenica Omega. Ogólny widok roślin rosnących w warunkach stresu glinowego.

Phot. 1. Wheat Omega grown at various Al stress conditions.



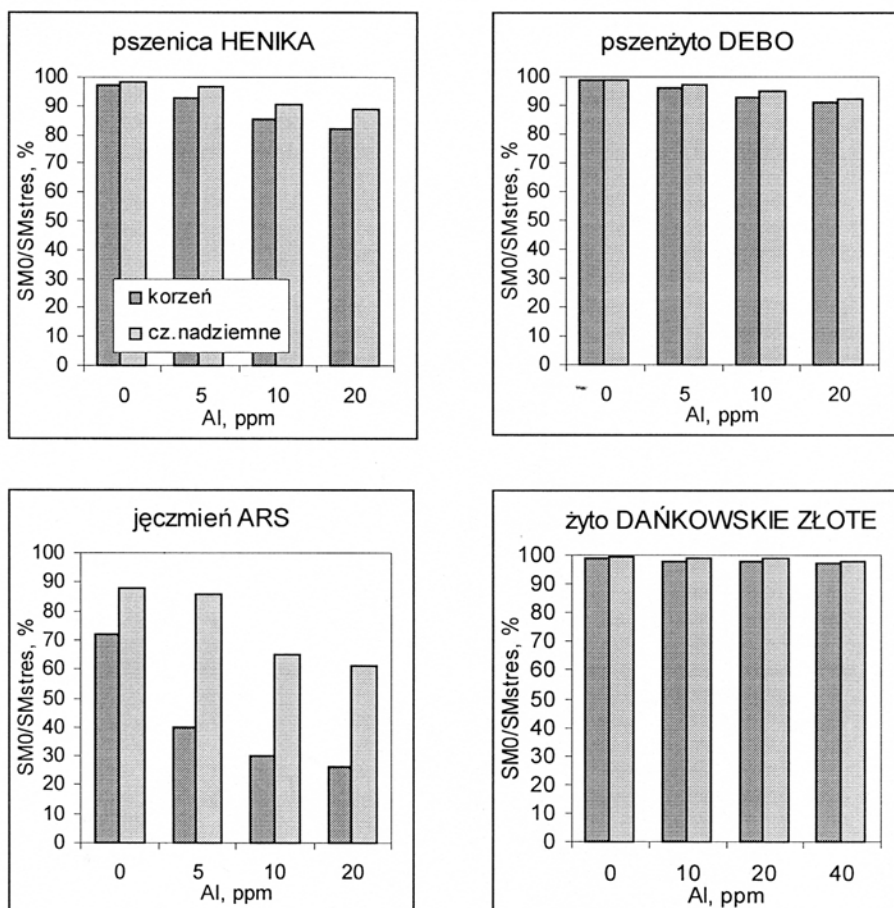
Fot. 2. Pszenżyto Debo. Ogólny widok roślin rosnących w warunkach stresu glinowego.

Phot. 1. Triticale Debo grown at various Al stress conditions.

U wielu gatunków roślin zarówno drzewiastych jak i zielnych glin powoduje spadek świeżej masy części nadziemnych i korzeni [240]. Często obserwowano, że sucha masa roślin jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia jonów glinu [2, 264]. Pod wpływem stresu glinowego zmienia się stosunek masy korzenia do masy rośliny, co pokazano przykładowo na Rys. 18 [według 264].

Wpływ stresu glinowego na wzrost i rozwój roślin zależy nie tylko od typu rośliny (odporności na stres), ale i od fazy jej rozwoju. Jest on największy w tym okresie, w którym roślina najbardziej intensywnie tworzy swoją biomasę. Zmniejszenie biomasy następuje głównie w wyniku zahamowania poboru wody i substancji pokarmowych.

Symptomy toksyczności glinu w częściach nadziemnych roślin noszą charakter wtórny. Związane są raczej z niedoborem wody i składników pokarmowych, głównie wapnia, magnezu i fosforu. Deficyt wapnia może być przyczyną zamierania wierzchołków wzrostu w pędach, opadaniem i zwijaniem się liści [95-98]. Żółknięcie liści, zamieranie ich zawiązków, purpurowienie łodyg i żyłek liścia to w dużej mierze symptomy niedoboru fosforu [95,96]. Prawdopodobnie glin może być jedną z przyczyn zahamowania procesów fotosyntezy i spadku zawartości chlorofilu w liściach [214].



Rys. 18. Spadek suchej masy korzeni i części nadziemnych roślin zbożowych poddanych stresowi glinowemu przy pH=4, w stosunku do masy roślin kontrolnych (pH=7, bez glinu).

Fig. 18. Decrease in dry mass of roots and upper parts of plants grown at Al stress conditions expressed as a percentage of the dry mass of control plants.

SYMPTOMY TOKSYCZNOŚCI GLINU W KORZENIU

To właśnie korzenie roślin są bezpośrednio narażone na toksyczny wpływ kwasowości glebowej. Dlatego też najwięcej prac poświęca się ich reakcji na glin. W prawidłowo wykształconym korzeniu można wyróżnić pięć tzw. stref korzeniowych. Wierzchołek każdego korzenia jest osłonięty czapeczką korzeniową (kolenchymą), którą tworzy grupa komórek tkanki okrywającej. Osłania ona dwu-trzy warstwową tkankę (ok. 1 mm), składającą się z aktywnie dzielących się komórek merystematycznych. Tuż za strefą merystemy wierzchołkowej znajduje się 2-5 mm długości warstwa elongacyjna (wydłużeniowa). Wyłącznie te dwie strefy warunkują wzrost korzenia na długość (wzrost elongacyjny). Powyżej strefy elongacyjnej mieści się strefa dojrzewania (włosnikowa). Zawiera ona komórki różnicujące się na poszczególne tkanki stałe korzenia. Długość strefy włosnikowej wynosi ok. 1-6 cm i to ona w znacznej mierze decyduje o intensywności absorpcji wody i substancji mineralnych. Strefa włosnikowa przechodzi w strefę wyrośniętą (korzeni bocznych) [294]. Intensywność wzrostu i rozwoju systemu korzeniowego jest różna i zależy od okresu wegetacji rośliny, a także od uwarunkowań genetycznych. Największy przyrost masy korzeniowej obserwuje się w początkowych fazach rozwoju (wschody, krzewienie, strzelanie w źdźbło), po czym stosunek masy korzeni do części nadziemnych ulega odwróceniu.

Fitotoksyczne działanie jonów glinu na system korzeniowy ma charakter pierwotny. Początkowo proces przenikania glinu z roztworów wodnych do korzeni zachodzi bardzo szybko (kilka godzin) [184]. W pierwszej fazie tego procesu, drogą wymiany jonowej, następuje wnikanie i akumulacja glinu w apoplasmie. Następny etap jest znacznie wolniejszy, a sorpcja glinu ulega znacznemu ograniczeniu [272-274]. Wynika to ze spadku stężenia glinu w roztworze przykorzeniowym i ograniczeniu jego konkurencyjności, głównie dla jonów wapnia i magnezu. Również indukowane przez glin przemiany biochemiczne wpływają na

zmniejszenie energii metabolicznej komórek i ograniczają sorbowanie glinu w drugiej fazie [228]. Przenikanie glinu do wnętrza komórki wiąże się z przekroczeniem membran plazmatycznych. Wzrost przepuszczalności plazmalemy jest prawdopodobnie wynikiem reakcji glinu z fosfolipidami i wytworzeniem się kanałów hydrofilowych umożliwiających wnikanie glinu do symplastu [133,134, 175]. Jony glinu mogą również zakłócać transport innych jonów poprzez tworzenie kompleksów ATP-Al. Stwierdzono, że glin w największych ilościach gromadzi się w ścianie komórkowej, mitochondriach, jądrach komórkowych i w rybosomach [173,195]. Badania na poziomie molekularnym wykazały, że glin wchodzi w reakcje z DNA i RNA i tym samym zakłóca procesy replikacji oraz syntezy białek [194]. Akumulacja glinu w korzeniach jest dodatnio skorelowana z CEC [67]. Ekstrakcja pektyn, kwasów nukleinowych, fosforanów nieorganicznych, ATP i cukrów obniża absorpcję glinu przez korzeń. Sorpcja glinu jest znacznie wyższa dla korzeni suchych, niż świeżych. Dla korzeni suchych ilość glinu pobranego z roztworu wzrasta proporcjonalnie do czasu kontaktu z roztworem, a dla korzeni świeżych tylko nieznacznie [295,299]. Reakcja korzenia na stres glinowy przejawia się przede wszystkim zahamowaniem wzrostu elongacyjnego korzeni u młodych roślin. Korzenie, najpierw główne, a potem boczne grubieją, stają się łamliwe i skrócone, odległość między wierzchołkiem a początkiem różnicowania się ksylemu i floemu maleje [173,224, 296,299]. Stres glinowy powoduje wyraźne zmniejszenie odległości pomiędzy wierzchołkiem korzenia a początkiem tworzenia się pierwszych korzeni bocznych (pierwszego i drugiego rzędu), co przykładowo pokazano w Tabeli 2 [według 264].

Tabela 2. Zmiany odległości strefy tworzenia się korzeni bocznych od wierzchołka korzenia pod wpływem stresu glinowego (20ppm).

Table 2. Distance of side-roots zone from the root tip for selected cereal plants under Al stress

Roślina	śr	min	max	Roślina	śr	min	max
Pszenica Henika	7,4	4,5	10	Pszczyto Debo	9,5	7	13,5
Henika, 20mg/kg Al	4,9	3,5	8,5	Debo, 20 mg/kg Al	8,2	6	11
Pszenica Omega	8,3	5,5	10	Jęczmień Ars	5,6	3	8,5
Omega, 20 mg/kg Al	6,7	4,5	8,5	Ars, 20 mg/kg Al	3,1	1	5
Pszenica Lanca	6,5	4	9	Żyto Dańkowskie	6,8	4,5	9,5
Lanca, 20 mg/kg Al	4,2	2,5	6,5	Złote			
Pszenica Inia	8,6	6,5	12,5	Dańkowskie Złote	6,1	4,5	9
Inia, 20 mg/kg Al	7,5	5	11	20 mg/kg Al			

Przedłużający się stres glinowy powoduje brunatnienie stożków wzrostu oraz ich zamieranie, co prowadzi do wyrastania korzeni II, III i dalszych rzędów, które również ulegają zmianom nekrotycznym [92,99,102]. Glin kumuluje się przede wszystkim w częściach wierzchołkowych korzenia (strefie merystematycznej i wydłużania) oraz ogranicza różnicowanie się tkanki merystematycznej [295,297]. Korzenie boczne w warunkach stresowych pojawiają się tylko w strefie wzrostu, a włosniki są zredukowane. Zmniejszeniu odległości pomiędzy strefami korzeniowymi towarzyszy często powiększenie średnicy korzenia [98]. Na fotografiach 3 i 4 [według 265] zilustrowano przykładowo toksyczne działanie glinu na korzenie roślin.



Fot. 3. Widok ogólny korzenia pszenicy Henika pod wpływem stresu 20 mg/kg Al przy pH=4 (z lewej) oraz korzenia kontrolnego (pH=7, bez glinu, z prawej). Strzałką oznaczono początek strefy występowania korzeni bocznych.

Phot.3. Roots of wheat Henika grown at pH=4 + 20 mg/kg Al (left) and at pH=7, no Al (right).

W prawidłowo rozwiniętym korzeniu, na jego przekroju poprzecznym w strefie dojrzewania można zaobserwować złożoną, wysoce zorganizowaną strukturę tkanki [294]. Zewnętrzną powierzchnię korzenia okrywa epiderma (skórka), składająca się z jednej warstwy prostokątnych, cienkościennych komórek. Bezpośrednio pod nią znajduje się kora pierwotna (egzoderma), zbudowana z wielu warstw komórek parenchymatycznych: dużych, cienkościennych o mniej więcej

kulistym kształcie. Pomiędzy komórkami występują liczne przestwory komórkowe. Od wewnątrz z egzodermą graniczy endoderma (śródkórnia). Zbudowana jest ona z nieprzepuszczalnych, pokrytych woskowatym nalotem, ściśle przylegających do siebie komórek, wzmocnionych dodatkowo pasemkami Caspariego. W różnych miejscach endodermy występują pojedyncze komórki przepustowe, umożliwiające transport wody i substancji mineralnych do walca osiowego (stelli). Walec osiowy zbudowany jest z komórek parenchymatycznych tzw. perycyklu. Centralną jego część zajmują tkanki przewodzące (ksylem), składające się z cewek i wydłużonych komórek naczyniowych oraz komórki sitowe (floem).



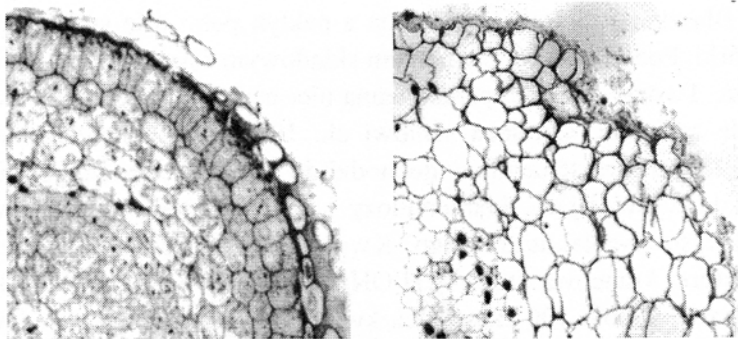
Fot. 4. Widok ogólny korzenia pszenżyta Debo pod wpływem stresu 20ppm Al przy pH=4 (z lewej) oraz korzenia kontrolnego (pH=7, bez glinu, z prawej).

Phot. 4. Roots of triticale Debo grown at pH=4 + 20 mg/kg Al (left) and at pH=7, no Al (right).

Zmiany anatomiczne w korzeniu pod wpływem glinu obejmują przede wszystkim uszkodzenie tkanek w strefie merystematycznej i strefie wzrostu. Zniszczeniu w pierwszej kolejności ulegają komórki epidermy, natomiast w wewnętrznych warstwach pojawiają się zagłębienia i szczeliny sięgające kory pierwotnej. W skrajnych przypadkach nekroza endodermy prowadzi do oddzielenia się walca osiowego. Zmiany anatomiczne i morfologiczne tkanki korzeniowej prowadzą do wyraźnego zahamowania transportu wody i soli mineralnych [61,142,143,173].

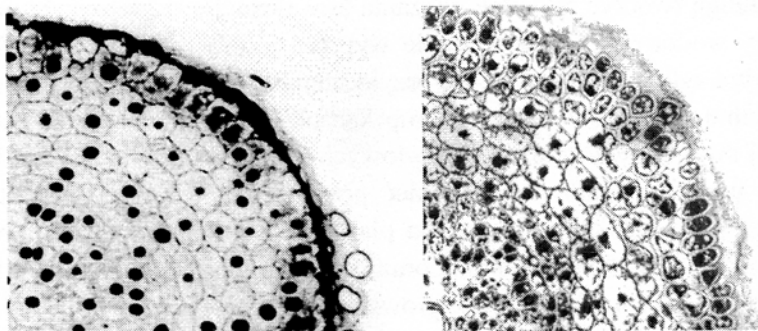
Ścianę komórkową dzielimy na ścianę pierwotną, ścianę wtórną i blaszkę środkową. Blaszka środkowa zbudowana z pektyn pełni rolę spajającą poszczególne komórki. Podstawowym elementem składowym ściany pierwotnej i wtórnej jest celuloza. Tworzy ona sieć przestrzenną nici makro- i mikrofibrylowych, pełniących rolę szkieletu. Celuloza stanowi ok. 10% masy ściany pierwotnej. W ścianie wtórnej zawartość celulozy dochodzi do 50%. Między fibrylami znajdują się substancje wypełniające, hemicelulozy i pektyny. Pektyny zbudowane są z jednostek kwasu D-galakturanowego. Kwas ten jest pochodną cukru prostego galaktozy, której krańcowa grupa $-CH_2OH$ została utleniona do grupy karboksylowej. Połączenie około 100 cząsteczek kwasu galakturanowego między hydroksylową grupą półacetalową jednej cząsteczki a grupą alkoholową następnej tworzy kwas pektynowy. Kumulacja glinu w wolnej przestrzeni komórkowej opiera się w dużej mierze na wiązaniu jonów glinu przez komponenty ściany komórkowej i plazmolemy. Sorpcja glinu przez ściany komórkowe zależy od zawartości w nich wolnych grup karboksylowych. Wolne grupy karboksylowe pektyn i hemicelulozy mogą tworzyć tak silne wiązania kowalencyjne z glinem, że nawet przy pH 2 jony wodorowe nie są w stanie wyprzeć jonów Al^{+3} [48,295]. Swobodne grupy karboksylowe mają zdolność przyłączania kationów wapnia i magnezu lub właśnie glinu. Część swobodnych grup karboksylowych może ulec estryfikacji. Im więcej swobodnych grup karboksylowych zawartych jest w ścianie komórkowej, tym bardziej zwarta staje się sieć przestrzenna wiązań kowalencyjnych z glinem, co prowadzi do zmniejszenia plastyczności komórki. Zahamowany jest proces wzrostu i podziału komórki oraz następuje pogrubienie ściany komórkowej, co w końcowym efekcie może prowadzić do maceracji tkanki [311].

Komórki tkanki korzeniowej roślin poddanych stresowi glinowemu ulegają deformacji oraz występuje zanik jąder komórkowych. Zniszczeniu ulega epiderma i zewnętrzne warstwy egzodermy. Zmiany obejmują również korę pierwotną i sięgają często walca osiowego. Ilość komórek w tkankach stożka wzrostu może ulec redukcji nawet o 50% [173]. Zmiany anatomiczne korzenia zilustrowano przykładowo na zdjęciach mikroskopowych przekroju poprzecznego oraz podłużnego strefy dojrzewania korzeni wybranych gatunków zbóż o różnej odporności na stres (Fot. 5-10 według [265]). Toksyczność glinu powoduje ograniczenie długości komórek wierzchołka korzeniowego do ok. 30 mikronów, podczas gdy w warunkach normalnych są one wydłużone [173].



Fot. 5. Pszenica jara Henika. Przekroje poprzeczne korzeni roślin rosnących przy pH=7 (z lewej) i roślin inkubowanych przy 20 ppm Al i pH=4 (z prawej). Powiększenie ok. 200x.

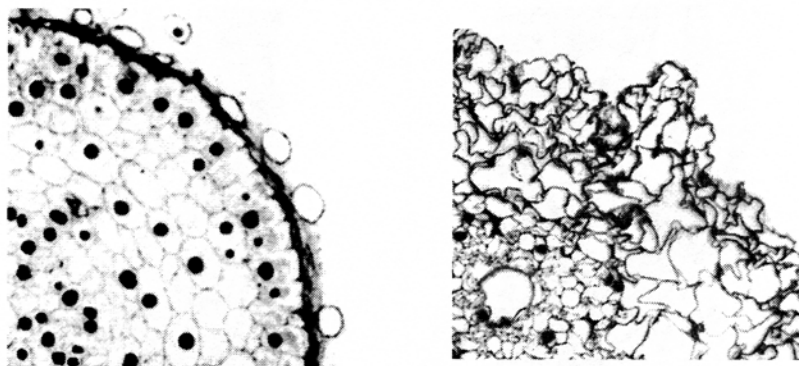
Phot. 5. Wheat Henika: cross sections (200x) of control (left) and 20 mg/kg Al treated roots (right).



Fot. 6. Pszenica jara Inia. Przekroje poprzeczne korzeni roślin rosnących przy pH=7 (z lewej) i roślin inkubowanych przy 20 ppm Al i pH=4 (z prawej). Powiększenie ok. 200x.

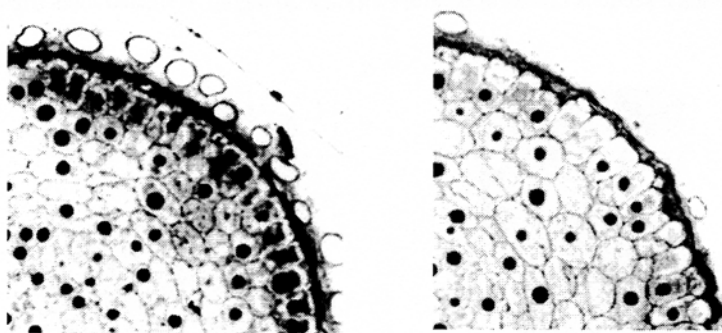
Phot. 6. Wheat Inia: cross sections (200x) of control (left) and 20 mg/kg Al treated roots (right).

Pogrubienie ściany komórkowej ma związek z przewodzeniem auksyn - hormonów wzrostu. W przypadku kiedy transport auksyn przez tkanki korzenia zostanie zakłócony, lub kiedy zaopatrzenie tkanek korzenia w auksyny jest większe niż możliwość ich (polarnego) transportu, auksyny przechodzą przez boczne ściany komórkowe, co prowadzi do zwiększenia średnicy komórek [173]. Pogrubienie ścian i zmniejszenie ich plastyczności i elastyczności powoduje, iż korzeń staje się kruchy i łamliwy. Nawet nieznaczne jego odkształcenie może doprowadzić do rozerwania ściany komórkowej i membran cytoplazmatycznych.



Fot.7 . Jęczmień Ars. Przekroje poprzeczne korzeni roślin rosnących przy pH=7 (z lewej) i roślin inkubowanych przy 20 ppm Al i pH=4 (z prawej). Powiększenie ok. 200x.

Phot. 7. Barley Ars: cross sections (200x) of control (left) and 20 mg/kg Al treated roots (right).

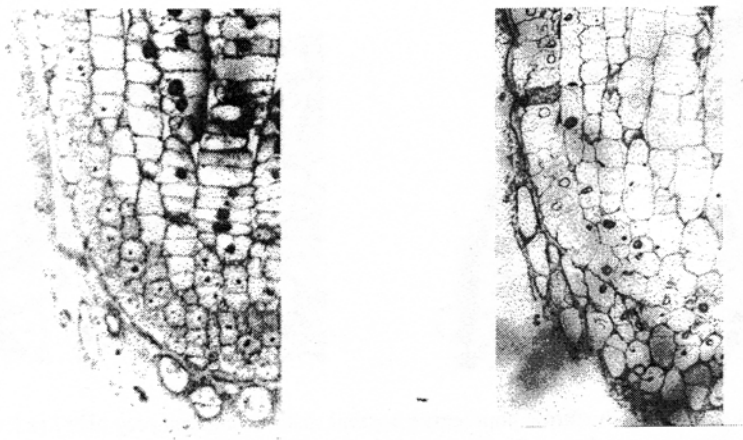


Fot. 8. Żyto Dańkowskie Złote. Przekroje poprzeczne korzeni roślin rosnących przy pH=7 (z lewej) i roślin inkubowanych przy 20 ppm Al i pH=4 (z prawej). Powiększenie ok. 200x.

Phot. 8. Rye Dankowskie Złote: cross sections (200x) of control (left) and 20 mg/kg Al treated roots (right).

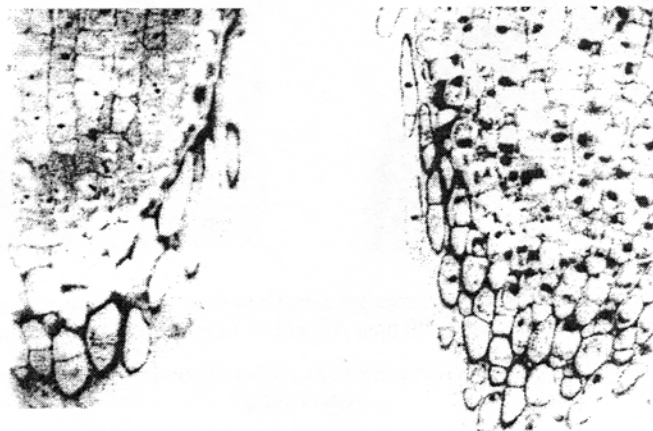
Skrócenie komórek można zaobserwować na zdjęciach przekroju podłużnego, co pokazano przykładowo dla dwóch odmian pszenicy na fotografiach 9 i 10.

Na podstawie zaprezentowanych zdjęć mikroskopowych widać wyraźne różnice w intensywności reakcji poszczególnych gatunków, a także i odmian, na stres glinowy (odporna odmiana pszenicy Inia reaguje słabiej na stres niż mniej odporna Henika).



Fot. 9. Pszenica Henika. Przekroje podłużne korzeni roślin rosnących przy pH=7 (z lewej) i roślin inkubowanych przy 20 ppm Al i pH=4 (z prawej). Powiększenie ok. 200x.

Phot. 9. Wheat Henika: sections (200x) of control (left) and 20 mg/kg Al treated roots (right).



Fot.10 . Pszenica Inia. Przekroje podłużne korzeni roślin rosnących przy pH=7 (z lewej) i roślin inkubowanych przy 20 ppm Al i pH=4 (z prawej). Powiększenie ok. 200x.

Phot. 10. Wheat Inia: sections (200x) of control (left) and 20 mg/kg Al treated roots (right).

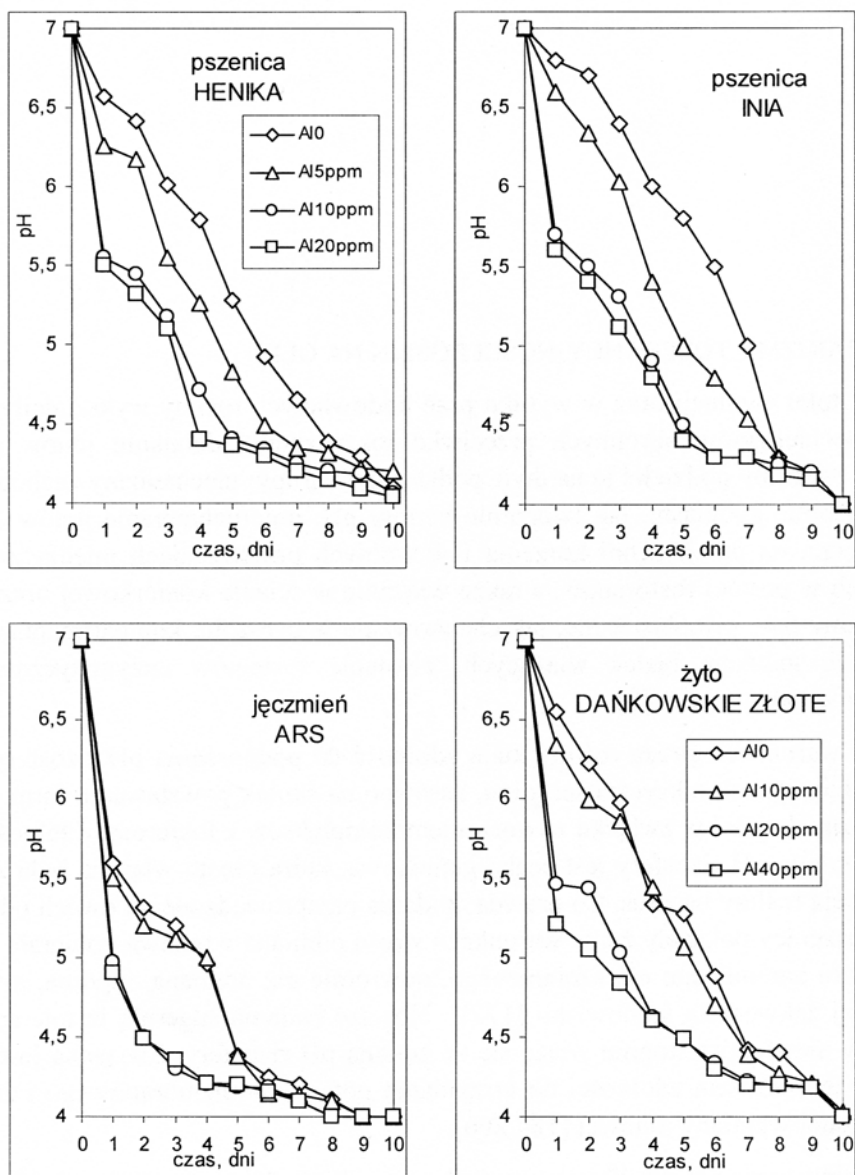
Stres glinowy, w przeciwieństwie do oddziaływania samych protonów, powoduje daleko idące zmiany ultrastruktury komórek [199,299] powierzchni właściwej, mikroporowatości i geometrii powierzchni tkanki korzeniowej [155,266].

MECHANIZMY TOLERANCYJNOŚCI ROŚLIN NA GLIN

W toku ewolucji oraz w wyniku prac hodowlanych rośliny wykształciły szereg mechanizmów obronnych przeciwko toksycznemu działaniu jonów glinu [253]. Możemy podzielić je na dwie podstawowe grupy: mechanizmy zachodzące na poziomie apoplastu, jak tworzenie bariery pH, unieruchamianie jonów Al w ryzosferze, na powierzchni korzenia i w wolnych przestrzeniach międzykomórkowych w postaci fosforanów, a także wiązanie w ścianie komórkowej oraz mechanizmy tzw. symplastyczne, jak chelatowanie w cytozolu, kompartmentację w wakuoli, indukcję białek wiążących, ewolucję systemów enzymatycznych i wzrost ich aktywności [8].

W warunkach stresu rośliny mają zdolność do podnoszenia pH ryzosfery, co powoduje spadek toksyczności glinu, zarówno na skutek powstawania form polimerycznych, jak i w związku z tworzeniem kompleksów z fosforem. Zdolność do podnoszenia pH ryzosfery jest cechą gatunkową, która często wiązana była z odpornością rośliny na stres. Co prawda, badania przeprowadzone na dwóch odmianach pszenicy pokazały że, w warunkach stresu odmiana wrażliwa pobierała więcej azotu amonowego niż azotanowego, odwrotnie niż odmiana odporna, a więc bardziej zakwaszała środowisko [177]. Nowsze badania sugerują iż tolerancyjność w niewielkim stopniu wiąże się ze zmianą pH ryzosfery. Związana jest ona raczej ze wzrostem zdolności do utrzymania potencjału membranowego i zrównoważonej wymiany jonowej [184,206].

Podnoszenie pH ryzosfery przez wybrane rośliny zbożowe w warunkach stresu glinowego (hodowla hydroponiczna) zilustrowano przykładowo na Rys. 19 (za [265]). Rysunek ten pokazuje do jakiej wartości wzrosło pH pożywki po 24 godzinach od momentu doprowadzenia go do wartości równej 4.0, przy różnych stężeniach glinu (pH doprowadzano do wartości 4.0 po każdym pomiarze). Punkt dla $t=0$ to wyjściowe pH pożywki, które wynosiło 7.0 dla wszystkich roślin.



Rys. 19. Zmiany odczynu pożywki powodowane przez rośliny. Stężenia glinu podczas stresu dla wszystkich roślin oprócz żyta są takie jak dla pszenicy Henika.

Fig. 19. pH of growing solution of cereal plants 24h after everyday adjustment to pH=4.

Glin może być chelatowany na powierzchni wierzchołków wzrostu dzięki sekcji substancji śluzowatych, składających się z polisacharydów i kwasów uro-
nowych [24,25,133,134]. Olma i Ohira [215,216] stwierdzili, że genotypy tole-
rancyjne wydzielają więcej kwasu cytrynowego i jabłkowego, które mogą wiązać
glin. Jednym z mechanizmów obronnych jest zwiększone wydzielanie maleinia-
nów z apoplastu korzeni. Maleiniany wiążą jony glinu w apoplaście i wraz z nimi
wydzielane są do rizosfery, co powoduje jednocześnie podwyższanie jej pH. Pel-
ler i współautorzy [227] stwierdzili, że ilość wydzielanych maleinianów jest
wprost proporcjonalna do stężenia glinu, natomiast ilość wydzielanych fosfora-
nów, jeszcze silniej wiążących glin, pozostaje na tym samym poziomie. Wydzie-
lone maleiniany ograniczały aktywność glinu 10-krotnie, a łącznie z fosforanami
36-krotnie. Grupy karboksylowe, jako komponenty ściany komórkowej, mogą
również chelatować jony glinowe, chociaż przypisuje się im większe znaczenie
ochronne w wypadku Zn i Cu. Z drugiej strony, ujemna korelacja tolerancyjności
na glin z pojemnością kationowymienną, CEC, korzeni (genotypy odporne cha-
rakteryzują się mniejszą CEC), powoduje mniejsze pobieranie kationów niż anio-
nów. Zmniejsza to zakwaszenie podłoża i dodatkowo ogranicza dostępność glinu.
Ponadto jony glinu wiązane są w ścianie komórkowej z pektynami a ściślej mó-
wiąc z ich grupami karboksylowymi [173; 271-276,]. Niektóre genotypy o pod-
wyższonej tolerancyjności na glin, wydajniej pobierają jony azotanowe w obec-
ności nadmiaru jonów amonowych [272-275]. Plazmolema, będąca barierą po-
między środowiskiem zewnętrznym a cytozolem, może być istotnym czynnikiem
w mechanizmie tolerancyjności. Wapń wiążąc się z kwaśnymi fosfolipidami
membran powoduje ich przegrupowanie, w wyniku czego enzymy np. ATP-azy
chronione są przed wpływem glinu [127]. Przypuszcza się także, że mechanizm
tolerancyjności może polegać na indukcji syntazy B-glukanowej na skutek zmian
właściwości plazmolemy pod wpływem glinu [1,306]. Ten, związany z membra-
nami enzym, powoduje zwiększenie syntezy kalozy, która odkłada się na po-
wierzchni komórek. Istnieją również przesłanki wskazujące na obecność cytopla-
zmatycznych ligandów chelatujących. Uważa się że kwasy organiczne oraz spe-
cyficzne białka mogą chelatować glin [136,145]. Mechanizm tolerancyjności
może polegać również na zmianie wrażliwości układów enzymatycznych
[57,101]. Jednym z białek mogących odgrywać rolę w mechanizmie detoksykacji
jest białko regulatorowe - kalmodulina [127,268,269]. Mechanizm detoksykacji
polega na tworzeniu metaloprotein lub kompleksów Al-białko, które pełnią rolę
specyficznych nośników, pozwalających na transport glinu do wakuoli. Fitotok-
syczne działanie jonów glinu dotyczy wielu procesów komórkowych, złożoność

których uniemożliwia wyjaśnienie w pełni zjawiska tolerancyjności. Wiele gatunków roślin wykazuje wyraźne zróżnicowanie w reakcji na jony glinu. Stwierdzono znaczne różnice w tolerancyjności na ten metal u traw [100], roślin motylkowatych [4,5,185], warzyw [202,203], roślin ozdobnych [102], a także glonów i bakterii [48]. W obrębie zbóż na podstawie wieloletnich obserwacji [6-12,28,60] dokonano uszeregowania poszczególnych gatunków pod kątem ich tolerancyjności na glin. Najwyższą wrażliwość wykazuje jęczmień a następnie pszenica, pszenżyto, owies i żyto [59,209]. Wśród poszczególnych gatunków odkryto i udokumentowano również różnice międzyodmianowe [30,85,177,193,212]. Obserwowane zróżnicowanie w tolerancyjności na toksyczne działanie jonów glinu jest, uwarunkowane genetycznie a dziedziczność tej cechy jest duża [58,59]. W przypadku jęczmienia cecha ta determinowana jest przez jeden gen dominujący, zlokalizowany na 4 chromosomie. Proces dziedziczenia tolerancyjności u heksaploidalnej pszenicy jest bardziej złożony. Badania nad zakresem zmienności tej cechy ujawniły istnienie kilku poziomów jej ekspresji. Tolerancyjność uwarunkowana jest co najmniej trzema parami genów, zlokalizowanych na krótkim ramieniu chromosomu 5A i na długich ramionach chromosomów 2D i 4D, oraz szeregiem genów modyfikatorów [123,185]. U pszenicy tolerancyjność na glin jest cechą dominującą, uwarunkowaną szeregiem genów, natomiast wrażliwość na ten metal jest determinowana co najmniej jednym genem recesywnym. Wykazano również [8], iż cechy tolerancyjności na glin i mangan dziedziczą się niezależnie. Stosunkowo mało prac w porównaniu z pszenicą poświęcono żytu i pszenżytu. Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że tolerancyjność u tych gatunków determinują geny zlokalizowane na chromosomach 3R, 4R, 5R, 6Ra [10]. Odmiany populacyjne żyta nie różnią się istotnie tolerancyjnością [11] natomiast ujawniono dużą zmienność pomiędzy liniami wsobnymi żyta, oraz występowanie zjawiska heterozji (pokolenia mieszańców F1 przewyższało poziom tolerancji form rodzicielskich). W przypadku pszenżyta ekspresja żytnich genów tolerancji na glin ulega wyraźnej supresji. Geny supresji występują w genomie rodzica pszenicznego, co oznacza, że im niższa tolerancja pszenicznego komponentu pszenżyta, tym słabsza ekspresja żytnich genów warunkujących tolerancję na glin [123]. Zakres tolerancyjności jęczmienia, określany na przykładzie populacji Barley Composite Cross XXXIV uzyskanej w U.S.D.A. w Beltsville, przypada poniżej $4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Al}$ [8]. Wśród 500 odmian pszenicy jarej i ozimej ok. 90% wykazywało zakres tolerancyjności na poziomie $4\text{--}8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Al}$. Najwyższa odporność na glin cechowała odmiany pochodzenia brazylijskiego, których tolerancyjność osiągała poziom $27 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Al}$. Tolerancyjność żyta, określana poprzez stę-

zenia glinu, przy których zaczynały pojawiać się osobniki wrażliwe, dla populacji odmiany Dańkowskie Złote i 200 linii wsobnych żyta jarego z kolekcji Uniwersytetu Manitoba w Winnipeg zawarta była pomiędzy 20 mg kg^{-1} , dla najbardziej wrażliwych linii wsobnych, do ok. $68 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Al}$ [12]. Zakres zmienności badanej cechy u pszenżyta jest znaczny, od form bardzo wrażliwych, podobnych do wrażliwych odmian pszenicy, do form zbliżonych tolerancyjnością do żyta [9].

Tolerancyjność i odporność roślin na kwasowość glebową zależy również od wielkości pojemności kationowymiennej (CEC) korzenia [307], gdyż wpływa ona na pobór składników mineralnych oraz na stosunek pobieranych kationów o różnej wartościowości [53,138,83,257]. Im korzeń posiada mniejszą pojemność jonowymienną, tym mniej roślina pobiera kationów o większych wartościowościach w stosunku do tych o wartościowościach mniejszych, a zatem jest bardziej odporna na kwasowość glebową (pobiera mniej wielowartościowych jonów glinu). Rośliny dwuliścienne posiadają z reguły około dwukrotnie większą CEC korzeni, niż rośliny jednoliścienne, pobierają więc one kationy jednowartościowe we względnie mniejszych ilościach [82,303,306]. Z tego powodu, w siedliskach naturalnych, gdzie występuje istotny deficyt kationów jednowartościowych (głównie K^+), rośliny jednoliścienne eliminują dwuliścienne z populacji mieszanych [306]. Gdy istnieje niedobór jonów wielowartościowych, sytuacja odwraca się na korzyść dwuliściennych [121]. Roślina może modyfikować wielkość CEC korzeni w zależności od zaopatrzenia w azot (choć Heintze [128] uważał, że nawożenie azotem nie wpływa na CEC), fosfor, makro i mikroelementy, jak również pod wpływem zagęszczenia gleby, czy też zanieczyszczenia metalami ciężkimi [130,131]. Już w 1916 roku, odkrywca własności jonowymiennych korzeni, Devaux [76], wiązał CEC korzeni z obecnością pektozy w komórkach włóknikowych. Następnie, różni badacze wiązali wielkość CEC korzeni z obecnością grup aminowych, fenolowych, aminokwasowych, fosforanowych, siarczanowych i hydroksylowych w membranach cytoplazmatycznych lub zewnętrznych powierzchniach plazmolemy komórek epidermy [305]. Począwszy od lat sześćdziesiątych [130,131,174,295], jako główne czynniki odpowiadające za CEC korzenia przyjmuje się grupy karboksylowe pektyn. Ujemny ładunek powierzchni korzenia powstaje w wyniku dysocjacji tych grup.

TESTOWANIE ODPORNOŚCI ROŚLIN NA STRES GLINOWY

Badania wpływu glinu na rośliny prowadzi się w środowisku naturalnym oraz w warunkach laboratoryjnych: w szklarniach, wazonach, kulturach piaskowych i wodnych [33]. W środowisku naturalnym szczególnie istotne są badania selekcyjne na dużych populacjach. Pozwalają one na wyodrębnienie form, nie tylko odpornych na kwasowość gleby, ale także na inne czynniki np. temperaturę, wilgotność, toksyczność metali ciężkich, aktywność mikroorganizmów. Z uwagi na wielość czynników glebowych i klimatycznych a także na dużą ich zmienność, metody te ograniczają możliwość wyodrębnienia zmian wywołanych tylko działaniem glinu. Szereg badań prowadzi się zatem w szklarniach lub kulturach wazonowych [243]. W tych metodach miarą tolerancji na kwaśny odczyn gleby jest masa korzeni i części nadziemnych, długość korzeni, oraz ich grubość i zabarwienie. Częstym indeksem tolerancyjności jest również średnia długość korzeni danego genotypu, rosnącego na glebie kwaśnej z dodatkiem jonów glinu do średniej długości korzeni roślin rosnących na glebie wapnowanej [40-42]. Czterodniowy test w kulturach wazonowych opracowali Ritchey i współpracownicy [246], którzy stosowali jako wskaźnik tolerancyjności długość najdłuższego korzenia. Ponadto długoterminowe kultury wazonowe stosuje się do określenia wpływu glinu i pH na zawartość mikro- i makroelementów w roślinie, wielkość i jakość plonów, czy też intensywność występowania poszczególnych faz rozwoju [209]. Innym środowiskiem umożliwiającym testowanie wpływu glinu na rośliny są kultury piaskowe, wykorzystujące piasek kwarcowy z dodatkiem kwaśnego roztworu glinu. Za kryterium toksyczności jonów glinu przyjmuje się zahamowanie wzrostu elongacyjnego korzeni [157]. Największym jednak zainteresowaniem badaczy cieszą się metody kultur wodnych. Przede wszystkim dają one możliwość łatwego obserwowania systemu korzeniowego. Ponadto, tak jak kultury piaskowe, pozwalają one na bardzo dokładne kontrolowanie zarówno składu i

odczynu pożywki, jak i innych czynników, np. natlenienia, temperatury, czy fotoperiodyzmu. Opracowano wiele metod testowania tolerancji na glin, różniących się składem pożywki, temperaturą, stężeniem glinu i czasem trwania stresu. Ogólnie dzieli się je na tzw. metody długoterminowe (trwające ok. 4 tygodni) i krótkoterminowe (ok. 1 tygodnia). Metody kultur wodnych wykorzystuje się do badań nad toksycznymi formami glinu [164], przy czym określane są zmiany anatomiczne, morfologiczne i metaboliczne wywołane obniżeniem odczynu pożywki i toksycznością jonów glinu. Przy pomocy tych metod bada się mechanizmy odpornościowe roślin, określa zakres zmienności i ekspresję dziedziczności cech tolerancji zarówno na glin jak i na inne metale. Metody krótkoterminowe stosuje się również w badaniach dużych populacji segregacyjnych. Główną ich zaletą jest krótki okres trwania testów. Przeprowadza się je na czterodniowych siewkach. Czas inkubowania roślin w obecności glinu wynosi od 18 do 48 godzin. Metoda opracowana przez Moore'a i zmodyfikowana przez Camargo i współautorów [56], polega na stosowaniu takiego stężenia glinu, które prowadzi do nieodwracalnych zmian w korzeniach (stosowana jest ona najczęściej przez brazylijskich badaczy w pracach hodowlanych). Dość powszechną metodą jest barwienie korzeni zbóż, które przez krótki okres czasu rosły w warunkach stresu glinowego, roztworem hematoksyliny. Miara tolerancji na glin jest tu intensywność zabarwienia, wyższa u osobników wrażliwych [232]. W ostatnich latach często stosowanym wskaźnikiem jest zdolność roślin do kontynuowania wzrostu korzeni po stresie glinowym [10,193]. Zasadniczym kryterium doboru metod jest z reguły rodzaj badanych parametrów, przy czym istotne jest czy wyniki uzyskane w metodach laboratoryjnych pokrywają się z wynikami z badań polowych. Brak korelacji między powyższymi badaniami nie wskazuje jednak na błędy metodyczne. Różnice wynikają głównie z faktu współdziałania wielu czynników modyfikujących reakcję roślin w środowisku naturalnym [8,33,191]. Z uwagi na łatwość kontroli warunków doświadczalnych oraz możliwość nieniszczącego poboru materiału korzeniowego, jedną z najczęściej stosowanych jest metoda uprawy w kulturach wodnych.

STRESZCZENIE

Zaprezentowano przegląd literatury dotyczącej zagadnień związanych z fizykochemią kwasowości glebowej i wpływem kwasowości na rośliny. Przedyskutowano mechanizmy reakcji zachodzących podczas zakwaszania gleby i niektóre aspekty pomiaru wskaźników kwasowości. Omówiono reakcję korzeni i części nadziemnych roślin na stres glinowy oraz mechanizmy tolerancyjności.

Słowa kluczowe: kwasowość gleby, rośliny, stres glinowy, tolerancyjność, zakwaszanie.

SUMMARY

Soil Acidity and its Effect on Plants

A review of the literature concerning physicochemical aspects of soil acidity and its effect on plants is presented. The mechanisms of reactions accompanying soil acidification and selected aspects of measurements of soil acidity indexes are discussed. Reaction of roots and upper parts of the plants on the aluminum stress as well as the mechanisms of plant tolerance on Al were discussed.

Keywords: acidification, acidity, aluminum stress, plant, soil.

Doc.dr hab. Grzegorz Józefaciuk
Dr Alicja Szatanik-Kloc

Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie
20-290 Lublin, ul. Doświadczalna 4
e-mail: jozefaci@demeter.ipan.lublin.pl

LITERATURA

1. Adams F. 1978. Liming and fertilization of ultisols and oxisols. w: C.S. Andrew, E.J. Kamprath (Eds). Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils. CSIRO, East Melbourne, 377-394.
2. Alam S. M. 1981. Influence of aluminum on plant growth and mineral nutrition of barley. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 12, 121-138.
3. Allen B.L., Hajek B.F. 1989. Mineral occurrence in soil environments. w: Minerals in soil environments. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds) SSSA Book Series 1. Madison, Wisc, 199-278.
4. Alva A.K., Blamey F.P.C., Edwards D.G., Asher C.J. 1986. An evaluation of aluminum indices to predict aluminum toxicity to plants grown in nutrient solutions. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 17, 1271-1280.
5. Alva A.K., Edwards D.G. 1990. Response of lupin cultivars to concentration of calcium and activity of aluminium in dilute nutrient solutions. Journal of Plant Nutrition, 13, 57-76.
6. Anioł A. 1983. Aluminium uptake by roots of two winter wheat varieties of different tolerance to aluminium. Biochem. Physiol. Pflanzen., 178, 11-20.
7. Anioł A. 1985. Breeding of Triticale for aluminum tolerance. Eucurapia meeting, Clermont-Ferrand, France, 2-5 July 1984. INRA, Paris, 573-582.
8. Anioł A. 1985. Tolerancyjność zbóż na toksyczne działanie jonów glinu. Biuletyn IHAR, 156, 185-194.
9. Anioł A. 1989. Podstawy hodowli zbóż tolerancyjnych na niskie pH gleby. Biuletyn IHAR, 216-221.
10. Anioł A. 1990. Genetics of tolerance to aluminum in wheat (*Triticum aestivum* L.). Plant and Soil 123, 223-227.
11. Anioł A., Hill R., Larier E.N. 1980. Aluminum tolerance of spring rye inbred lines. Crop Sci., 20, 205-208.
12. Anioł A., Kączkowski J. 1979. Wheat tolerance to low pH and aluminium: comparative aspects. Cereal Res. Comm. 7, 113-122.
13. Arai S., Kumada K. 1977. An interpretation of the conductometric titration curve of humic acid. Geoderma, 19, 21-35.
14. Arnon D.I., Johnson C.M. 1942. Influence of hydrogen ion concentration on the growth of higher plants under controlled conditions. Plant Physiol., 17, 525-539.
15. Aveston J., 1965 Hydrolysis of the aluminum ion, ultracentrifugation and acidity measurements. J. Chem. Soc., 4438-4443,
16. Bache B.W., 1987, Measurements and mechanisms in acid soils. Materials Int. Conf. "Plant-soil interactions at low pH", Alberta, July 19, 87-93.

17. Bache B.W., Sharp G.S., 1976, Soluble polymeric hydroxy aluminum ions in acid soils. *J. Soil Sci.*, 27, 167-174,
18. Badora A., Filipek T. 1994. Reakcja zbóż na silne zakwaszenie gleb. Cz.II. Wpływ silnego zakwaszenia gleb na skład mineralny pszenicy w fazie kłoszenia. *Roczniki Gleboznawcze*, XLV, 77-87.
19. Badora A., Filipek T. 1994. Reakcja zbóż na silne zakwaszenie gleb. Cz.III. Wpływ silnego zakwaszenia gleb na skład mineralny jęczmienia w fazie kłoszenia. *Roczniki Gleboznawcze*, XLV, 85-90.
20. Baes C.P., Mesmer R.E. 1976, *The Hydrolysis of cations*. John Willey and Sons Inc. N.Y., 312- 376.
21. Barlett R.J., Riego D.C. 1972. Effect of chelation on the toxicity of aluminum. *Plant and Soil*, 37, 419-423.
22. Barlett R.J., Riego D.C. 1972. Toxicity of hydroxy-aluminium in relation to pH and phosphorus. *Soil Sci.*, 114, 194-201.
23. Barnhisel R.I., Bertsch P.M. 1989. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. w: *Minerals in soil environments*. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds) SSSA Book Series 1. Madison, Wisc. 729-788.
24. Bennet R.J., Breen C.M., Fey M.V. 1985. Aluminium uptake sites in the primary root of *Zea mays*. *Afr. J. Plant Soil*, 2, 1-7.
25. Bennet R.J., Breen C.M., Fey M.V. 1985. The primary site of aluminium injury in the root of *Zea mays*. *Afr. J. Plant Soil*, 2, 8-17.
26. Bersillon J.L., Hsu P.H., Fiessinger F., 1980, Characterisation of hydroxy aluminum solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 630-634,
27. Bertsch P.M., 1989. Aqueous polynuclear aluminium species. w: G. Sposito (Ed.) *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 87-115.
28. Berzonsky W., Kimber A. 1986. Tolerance of *Triticum* species to aluminum. *Plant Breeding*, 97, 275-278.
29. Bhumbla D.R., Mc Lean E.O. 1965. Changes in pH-dependent acidity, cation exchange capacity and extractable Al with addition of lime to acid surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 370-374.
30. Bilski J.J., Foy C.D. 1987. Differential tolerances of oat cultivars to aluminium in nutrient solutions and in acid soils of Poland. *J. Plant Nutr.*, 10, 129-141.
31. Bloom P.R. 1979. Titration behaviour of aluminum organic matter. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 43, 815-817.
32. Blosser D.L., Jenny H. 1971. Correlations of soil pH and percent base saturation as influenced by soil forming factors. *Soil Sci. Soc. Am Proc.*, 35, 1017-1018,
33. Blum A. 1988. *Plant breeding for stress environments*. CRC Press. Inc. Boca Raton. Floryda USA.
34. Bogda A., Chodak T. 1991. Mineralogical and physico-chemical properties of soils from the devastated forest area in Izerskie Mountains. *Proc 7th Euroclay Conf. Dresden*, 113-118.
35. Boguszewski W., Lityński T., Popławski Z. (Eds) 1970. *Problemy wapnowania*. Z. Probl. Post. Nauk Roln., 105, 12-219.
36. Boguszewski W. 1980. *Wapnowanie gleb*. PWRiL Warszawa.
37. Bolt G.H. 1982. *Soil Chemistry B. Physicochemical models*. Elsevier, Amsterdam.
38. Bolt G.H. 1997. Soil pH, an early diagnostic tool: its determination and interpretation. w: *History of Soil Science*. D.H Yaloon., S. Berkowicz (Eds), Catena Verlag, Germany, *Advances in GeoEcology*, 29, 177-210.

39. Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M. 1976. Soil Chemistry A. Basic elements. Elsevier, Amsterdam.
40. Bona L., Carver B. F., Wright R. J., Baligar V. C. 1994. Aluminium tolerance of segregated wheat populations in acidic soil and nutrient solutions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25, 327-339.
41. Bona L., Wright R. J., Baligar V. C. 1991. A rapid method for screening cereals for acid soil tolerance. *Cereal Res. Com.*, 19, 465-468.
42. Bona L., Wright R. J., Baligar V. C. 1992. Acid soil tolerance of *Triticum aestivum* L. and *Triticum durum* L. wheat genotypes. *Cereal Res. Com.*, 20, 95-101.
43. Borchardt G. 1989. Smectites. w: Minerals in soil environments. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds), SSSA Book Series 1. Madison, Wisc., 675-728.
44. Bouabid R., Nater E.A., Bloom P.R. 1995. Characterization of the weathering status of feldspar minerals in sandy soils of Minnesota using SEM and EDX. *Geoderma*, 66, 137-149.
45. Bowden J.W., Posner A.M., Quirk J.P. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces theoretical charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.*, 15, 121-136.
46. Boyle J.R., Voigt G.K., Sawhney B.L., 1967. Biotite flakes, Alteration by chemical and biological treatment. *Science*, 155, 193-195.
47. Bradfield R., Allison W. 1933. Criteria of base saturation in soils. *Int. Soc. Soil Sci., Comm. II, Trans. A.*, 63-69.
48. Bradley T.J., Parker M.S. 1982. Binding of Al ions by *Staphylococcus aureus*. *Experimentia*, 24, 1175-1183.
49. Brogowski Z. 1979. Zmiany w kompleksie sorpcyjnym gleb w wyniku desorpcji zasadowych kationów wymiennych. *Z. Nauk. SGGW AR w Warszawie, Rolnictwo*, 18, 99-111,
50. Brogowski Z., Dobrzański B, Kocoń J., Zaniewska-Chlipalska Z. 1983. The possibility of zeolite occurrence in soils of Poland. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 220, 489-494.
51. Brosset C. 1952. On the reaction of the Al ion with water. *Acta Chem. Scand.*, 6, 910-940.
52. Brosset C., Biederman G., Sillen L.G. 1954. Studies on the hydrolysis of metal ions XI. The aluminum ion, Al^{3+} . *Acta Chem. Scand.*, 8, 1917-1926.
53. Brown D.A. 1955. Ion exchange in soil-plant root environments. II. The effect of type of clay mineral upon nutrient uptake by plants. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, 296-300.
54. Bruggenwert M.G.M., Bolt G.H., Hiemstra T. 1986. Acid base systems in soil. *Trans. XIII Congr. ISSS, Hamburg*. 334-336
55. Busenberg E., Clemency C.V. 1976. The dissolution of feldspars at 25°C and 1 atm CO_2 partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 41-49.
56. Camargo C.E.O., Kronstad W.E., Metzger R.J. 1980. Parent-progeny estimates and association of height level with aluminium toxicity and grain yield in wheat. *Crop Science*, 20, 355-358.
57. Cambraia J., Galvani F.R., Estavao M.M., Santanna R. 1983. Effect of aluminum on organic acid, sugar and amino acid composition of the root system of sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). *J. Plant Nutr.*, 6, 313-322.
58. Campbell L.G., Lefever H.N. 1979. Heritability and gene effects for aluminium tolerance in wheat. *Proc. 5th Int. Wheat Genet. Symp.*, New Delhi, 963-977.
59. Campbell L.G., Lefever H.N. 1981. Heritability of aluminium tolerance in wheat. *Cereal Res. Comm.*, 9, 281-297.
60. Clark R.B. 1982. Plant response to mineral element toxicity and deficiency. w: *Breeding Plants for Less Favorable Environments*. M. Christiansen, C.F. Levis (Eds). John Wiley, N.Y.
61. Clarkson D.T. 1969. Metabolic aspects of aluminium toxicity and some possible mechanisms for resistance. w: I.H. Rorison (Ed.), *Ecological aspects of the mineral nutrition of plants*. Blackwell Sci. Publ. Oxford and Edinburgh, 381-397.

62. Coleman N.T., Thomas G.W. 1967. The basis chemistry of soil acidity. w: "Soil acidity and liming", R.W. Pearson, F. Adams (Eds), Agronomy 12, ASA, Madison Wisc., 1-141.
63. Coulter B.S. 1969. The chemistry of hydrogen and aluminum ions in soils, clay minerals and resins. *Soil and Fertilizers*, 32, 215-223.
64. Cresser M., Billett M., Skiba U. 1989. The effect of acid deposition on soils. w: *Acid Deposition, Sources, Effects and Controls*. J.W.S. Longhurst (Ed.), British Lib. Techn. 169-196.
65. Cresser M., Edwards A.C. 1988. *Acidification of freshwaters*. Cambridge Univ. Press., Cambridge.
66. Cronan C.S. 1985. Chemical weathering and solution chemistry in acid forest soils, differential influence of soil type, biotic processes and H^+ deposition. w: *The Chemistry of Weathering*. J.J. Drever (Ed.) D. Reidel Publ. Co., 175-195.
67. Crush J.R., Caradus J.R. 1992. Response to soil aluminium of two white clover (*Trifolium repens* L.) genotypes. *Plant and Soil*, 146, 39-43.
68. Cziernobierzejskij J. 1980. O prirode suspnionnogo efekta. Praca habilitacyjna, Uniwersytet Leningradzki, ZSRR, 1-279.
69. Davis H., Mott C.J.B. 1981. Titrations of fulvic acid fractions I, Interactions influencing the dissociation reprotonation equilibria. *J. Soil. Sci.*, 32, 379-391,
70. Davis L.E. 1943. Measurements of pH with the glass electrode as affected by soil moisture. *Soil Sci.*, 56, 405-422,
71. Davis L.E. 1961. The instability of neutralised H, Al bentonites. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, 25-27,
72. Davitz J.C., Sumner M.E. 1965. Blocked charges on clay minerals in subtropical soils. *J. Soil. Sci.*, 16, 270-274.
73. De Villers J.M., Jackson M.L. 1967. Cation exchange capacity variation with pH in soil clays. *Soil Sci Soc Am. Proc.*, 31, 473-476,
74. Dechnik I., Gliński J., Kaczor A., Kern H. 1990. Rozpoznanie wpływu kwaśnych deszczy na glebę i roślinę. *Problemy Agrofizyki* 60.
75. Dechnik I., Labuda S. Filipek T. 1991. Reakcja jęczmienia jarego na zróżnicowaną wilgotność i wysycenie kompleksu sorpcyjnego gleby kationami. *Roczniki Gleboznawcze* XLI, 95-100.
76. Devaux H. 1916. Action rapide des solutions salines sur les plantes vivantes: déplacement reversible d'une partie des substances basiques contenues dans la plante. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 162, 561-563.
77. Dębicki R., Filipek T., Gliński J., Sikora E. (Eds) 1994. Natural and anthropogenic causes and effects of soil acidification. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 413, 1-334.
78. Dixon J.B. 1989. Kaolin and serpentine group minerals. w: *Minerals in soil environments*. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds), SSSA Book Series 1. Madison, Wisc., 467-526.
79. Douglas L.A. 1989. Vermiculites. w: *Minerals in soil environments*. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds), SSSA Book Series 1. Madison, Wisc., 467-526.
80. Driscoll C.T., Fuller R.D., Santore R.C., Lawrence G.B. 1986. The speciation of ions in acidic soil solutions. *Trans. XIII Congr. ISSS, Hamburg* 1986. 338-340.
81. Eick M.J., Grossl P.R., Golden D.C., Sparks D.L., Ming D.W. 1996. Dissolution of a lunar basalt simulant as affected by pH and organic anions. *Geoderma*, 74, 139-160.
82. Elgabaly M.M., Wiklander L. 1959. Effect of exchange capacity of clay mineral and acidoid content of plant on uptake of sodium and calcium by excised barley and pea roots. *Soil Sci.*, 67, 419- 425.
83. Epstein E., Leggett J.E. 1954. The absorption of alkaline earth cations by barley roots. *Kinetics and mechanism*. *Am. J. Bot.*, 41, 785-791.

84. Evans C.E., Kamprath E.J. 1970. Lime response as related to percent aluminum saturation, solution aluminium and organic matter content. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34, 893-901.
85. Falfus J., Madej L., Anioł A. 1992. Tolerancynosc linii wsobnych i mieszańców żyta na toksyczne działanie jonów glinu. *Biuletyn IHAR*, 183, 135-140.
86. Fanning D.S., Keramidas V.Z., El-Desosky M.A. 1989. Micas. w: *Minerals in soil environments*. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds), SSSA Book Series 1. Madison, Wisc., 527-634.
87. Fey M.W., Le Roux J. 1976. Electric charges on sesquioxide soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 437-448.
88. Filipek T. 1990. Kształtowanie się równowagi jonowej w życie w zależności od wysycenia gleb kationami. *Roczniki Gleboznawcze*, XLI, 133-143.
89. Filipek T., Badora A. 1993. Reakcja zbóż na silne zakwaszenie gleb. Cz.1. Żyto (*Secale Cereale* L.). *Roczniki Gleboznawcze*, XLIV, 47-53.
90. Filipek T. 1994. The content of exchangeable aluminium in soils and plant growth. *J. Ecolog. Chem.*, 3, 367-375.
91. Fisher E. 1950. *Colloidal dispersions*. John Wiley and Sons, N.Y.
92. Fleming A.L., Foy C.D. 1968. Root structure reflects differential aluminum tolerance in wheat varieties. *Agron. J.*, 60, 172-176.
93. Fotyma M. 1983. Współczesne poglądy na kwasowość gleb i zasady wapnowania. w: "Wapnowanie jako czynnik wzrostu urodzajności gleb", wyd IUNG, Puławy.
94. Fotyma M., Jadczyzyn T., Józefaciuk G. 1998. Hundredth molar calcium chloride extraction procedure. Part II: Calibration with conventional soil testing for pH. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29, 1625-1632.
95. Foy C.D. 1974. Effects of aluminum on plant growth. w: E.W. Carson (Ed.), *The plant root and its environment*. University Press Virginia, Charlottesville, 601-642.
96. Foy C.D. 1983. Plant adaptation to mineral stress in problem soils. *Iowa State Journal of Research*, 57, 339-354.
97. Foy C.D. 1988. Plant adaptation to acid, aluminum - toxic soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 959-987.
98. Foy C.D., Chaney R.L., White M.C. 1978. The physiology of metal toxicity in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 29, 511-566.
99. Foy C.D., Lee E.H., Wildings S.B. 1987. Differential aluminum tolerances of two barley cultivars related to organic acids in their roots. *J. Plant Nutr.*, 10, 1089-1101.
100. Foy C.D., Oakes A.J. 1984. A winter hardy, aluminum tolerant, perennial pasture grass for reclamation of acid mine spoils. *J. Plant Nutr.*, 7, 929-951.
101. Foy C.D., Smith Jr D.H., Briggie L.W. 1987. Tolerances of coat cultivars to an acid soil high in exchangeable aluminum. *J. Plant Nutr.*, 10, 1163-1174.
102. Foy C.D., Wheeler N.C. 1979. Adaptation of ornamental species to an acid soil high in exchangeable aluminum. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 104, 762-767.
103. Frank U., Gebhardt H. 1991. Transformation and destruction of clay minerals caused by recent strong acidification of selected forest soils of Northern Germany. *Proc 7th Euroclay Conf.*, Dresden, 369-374.
104. Frank U., Gebhardt H. 1991. Weathering of silicates and destruction of clay minerals as a consequence of severe soil acidification in selected forest locations of Northern Germany. *Proc 14th Int. Congr. Soil Sci.*, Kyoto, VII, 61-65.
105. Frenkel H., Suarez D.L. 1977. Hydrolysis and decomposition of calcium montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 887-891.
106. Frink C.R. 1965. Characterisation of Aluminum interlayers in soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 379-382.

107. Frink C.R. 1973. Aluminum chemistry in acid sulfate soils. w: "Acid Sulfate Soils" vol I., Dost H. (Ed.), Wageningen, The Netherlands, 131-168.
108. Ganew S. 1967. Za bazoidnoto zareždane na poczwienia adsorbent. Poczwoznanie i Agrochimia, VI, 25-35.
109. Ganew S. 1968. Silno kiselinat karakter na poczwienia adsorbent i pH na poczwata. Poczwoznanie i Agrochimia, III, 39-47.
110. Ganew S. 1987. Silnokiselinnata i slabokiselinnata priroda na poczwienata kiselinost i opredelane normata na waruwane na kiselite poczwy. Gorskostopanska Nauka, 1, 19-26.
111. Ganew S. 1990. Modern soil chemistry. Nauka i Isskustvo, Sofia.
112. Gast R.G. 1977. Surface and colloid chemistry. w: "Minerals in soil environments", J.B. Dickson, S.B. Weed, (Eds), SSSA, Madison Wisc., 27-73.
113. Gilbert M., Laudelout H. 1965. Exchange properties of hydrogen ions in clays. Soil Sci, 100, 157-162.
114. Gillman G.P. 1979. A proposed method for the measurements of exchange properties of highly weathered soils. Aust J. Soil. Res., 17, 129-139.
115. Gillman G.P. 1981. Effects of pH and ionic strength on the cation exchange capacity of soils with variable charge. Aust. J. Soil. Res., 19, 93-96.
116. Gillman G.P., Sumpter E.A. 1986. Surface charge characteristics and lime requirement of soils derived from basaltic rocks in high rainfall tropical Queensland. Aust.J. Soil Res., 24, 173-192.
117. Gliński J. 1987. Problems of soil degradation in Poland. Z. Probl. Post Nauk Roln., 344, 7-17.
118. Goates J.R., Anderson K. 1956. Acidic properties of quartz. Soil Sci., 81, 277-282.
119. Gower C., Rowell D.L., Nortcliff S., Wild A. 1995. Soil acidification, comparison of acid deposition from atmosfere with inputs from the litter/soil organic layer. Geoderma, 66, 85-98.
120. Grauer U.E., Horst W.J. 1991. Comments on the calcium-aluminium balance (CAB). Soil Sci. Soc. Am. J., 55, 897-898.
121. Gray B., Drake M., Colby W.G. 1953. Potassium competition in grass-legume associations as a function of root cation exchange capacity. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 17, 235-239.
122. Greenland D.J. 1975. Charge characteristics of some kaolinite iron hydroxide complexes. Clay Min., 10, 407-416.
123. Gustafson J.P. Ross E. 1990. Control of alien gene expression for aluminium tolerance in wheat. Genome, 13, 8-12.
124. Hamaker H.C. 1938. London - van der Waals forces in colloidal systems. Rec. Trav. Chim., 57, 61-72.
125. Hargrove W.L., Thomas G.W. 1982. Titration properties of Al organic matter. Soil Sci., 134, 216-225.
126. Hartwell B.L., Pember F.R. 1918. The presence of aluminum as reason for the difference in the effect of so-called acid soil on barley and rye. Soil Sci., 6, 259-281.
127. Haug W. J., Caldwell C.R. 1985. Aluminum toxicity in plants. The role of the root plasma membrane and calmodulin. w: Frontiers of membrane research in agriculture. J.B. John, E.Berlin, P. C. Jackson (Eds), 359-381.
128. Heintze S.G. 1964. Studies on cation exchange capacities of roots. Plant and Soil, 4, 365-383.
129. Helling C.S., Chesters G., Corey R.B. 1964. Contributions of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 517-520.
130. Helmy A.K., Elgabaly M.M. 1958. Exchange capacity of plant roots. I. Factors affecting the titration value. Plant and Soil, 1, 78-92.
131. Helmy A.K., Elgabaly M.M. 1958. Exchange capacity of plant roots. II. Some factors affecting the cation exchange capacity. Plant and Soil, 1, 93-100.

132. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bruggenwert M.G.M. 1987. Proton adsorption at the gibbsite and aluminum oxide solid/solution interface. *Neth. J. Soil Sci.*, 35, 281-293.
133. Horst W. J., Asher C.J., Cakmak J., Szulkiewicz P., Wissenmeier A.H. 1991. Short-term responses of soybean root to aluminum. w: *Plant-Soil Interactions at low pH*. Wright R.J., Baligar V.C., Murrann R.P. (Eds) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 733-739.
134. Horst W. J., Wagner A., Marschner H. 1983. Effect of aluminum on root growth, cell-division rate and mineral element contents in roots of *Vigna unguiculata* genotypes. *Z. Pflanzenphysiol.*, 109, 95-103.
135. Hsu P.H. 1977. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. w: "Minerals in Soil Environments", Dinauer R.C., (Ed.), SSSA, Madison Wisc. USA, 115-142.
136. Hue N.V., Craddock G.R., Adams F. 1986. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 50, 28-34.
137. Huff W.D. 1972. Morphological effects of illite as a result of potassium depletion. *Clays Clay Miner.*, 20, 295-301.
138. Huffaker R.C., Wallace A. 1958. Possible relationships of cation-exchange capacity of plant roots to cation uptake. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 22, 392-394.
139. Jackson M.L. 1963. Aluminum bonding in soils, a unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 27, 1-10.
140. Jackson M.L., Hseung Y., Corey R.B., Evans E.J., Heuvel R.C.V. 1952. Weathering of clay size minerals in soils and sediments. II. Chemical weathering of layer silicates. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 16, 3-6.
141. Jackson M.L., Sherman G.D. 1953. Chemical weathering of clay minerals in soils. *Adv. Agronomy*, 5, 219-318.
142. Jan F. 1991. Aluminium effects on growth, nutrient uptake and transport in 3 rice cultivars with different sensitivity to aluminium. *Physiol. Plantarum*, 83, 441-448.
143. Jan F. 1993. Effects of a pregrowth period in Al-free nutrient solution on macronutrient composition of two upland rice cultivars with various Al Sensitivity. *Phys. Plantarum*, 88, 123-128.
144. Jenny H. 1961. Reflections on the soil acidity merry-go-round. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 2, 428-432.
145. Jones L.H. 1961. Aluminum uptake and toxicity in plants. *Plant and Soil*, 13, 292-310.
146. Józefaciuk G. 1987. O możliwości eliminowania suspensyjnego efektu w jonometrycznej analizie. w: *Ionometria w poczwiedzieniu*. wyd. AN ZSRR, Puszczyno, 21-25.
147. Józefaciuk G. 1992. Soil acidity relations with surface charges of soil constituents and their dependence on pH. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 398, 83-89.
148. Józefaciuk G. 1992. Variable positive charge of soil clay fractions of acidic soils of a temperate climatic region. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 398, 67-71.
149. Józefaciuk G. 1998. Zmiany własności powierzchniowych gleb i minerałów ilastych w procesach zakwaszania i alkalizacji. *Acta Agrophysica* 15.
150. Józefaciuk G., Sokołowska Z., Sokołowski S., Alekseev A., Alekseeva T. 1993. Changes of mineralogical and surface properties of water dispersible clay after acid treatment of soils. *Clay Minerals*, 28, 145-148.
151. Józefaciuk G., Stawiński J., Arsova A., Urumova-Pesheva A. 1992. The influence of aluminum on negative soil charge. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 398, 79-81.
152. Józefaciuk G., Stawiński J., Brzeziński K., Polubesova T., Ponizovskij A. 1992. Influence of solid phase composition and pH on aggregation of soil clay fraction. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 398, 97-100.

153. Józefaciuk G., Stawiński J., Brzeziński K., Popandova S., Raychev T. 1992. Exchangeable aluminum and hydrogen ions in acidic soil - dependence on pH. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 398, 91-96.
154. Józefaciuk G., Stawiński J., Kozak E., Gliński J. 1994. The relation of pH to degree of base saturation of soils. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 398, 155-159.
155. Józefaciuk G., Szatanik-Kloc A. 2001. Aluminium-induced changes in the surface and micro-pore properties of wheat roots: a study using the water vapor adsorption-desorption technique. *Plant and Soil*, 233, 95-108.
156. Kac Kacas M. 1968. O wzajemnej zależności niektórych wskaźników kwasowości gleby. *Pamiętnik Puławski*, 35, 53-74.
157. Kamińska J. 1981. Tolerancynosć odmian jęczmienia w stosunku do kwasowości podłoża. Cz. II. Metody badania odporności jęczmienia na glin i mangan. *Biuletyn IHAR*, 143, 43-54.
158. Kamprath E.J., Foy C.D. 1985. Lime-fertilizer-plants interaction in acid soils. w: *Fertilizer technology and use*. Vol. 4. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, 91-151.
159. Katharanasis A.D., Hajek B.F. 1985. Evaluation of aluminum-smectite stability equilibria in naturally acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 413-417.
160. Keren R. 1986. Reduction of the cation-exchange capacity of montmorillonite by take-up of hydroxy Al polymers. *Clays Clay Miner.*, 22, 41-47.
161. Kern H. 1985. Odczyn i zawartość węglanu wapnia w glebach użytków rolnych Polski. *Rozprawa habilitacyjna*. IUNG Puławy.
162. Kern H. 1987. Acidity and CaCO_3 content in soils of the agricultural areas of Poland. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 344, 57-65.
163. Killham K., Firestone M.K. 1982. Evaluation of accelerated H^+ applications in predicting soil chemical and microbiological changes due to acid rain. *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 13, 995-1001.
164. Kinraide T.B. 1989. Assessing the phytotoxicity of mononuclear hydroxy - aluminum. *Plant, Cell and Environment*, 12, 479-487.
165. Kinraide T.B. 1991. Identity of the rhizotoxic aluminum species. *Plant and Soil*, 134, 167-168.
166. Kinraide T.B., Arnold R.C., Baligar V.C. 1985. A rapid assay for aluminum phytotoxicity at submicromolar concentrations. *Physiol. Plant.*, 65, 245-250.
167. Kinraide T.B., Parker D.R. 1987. Non-phytotoxicity of the aluminum sulphate ion, AlSO_4^+ . *Physiol. Plant.*, 71, 207-212.
168. Kinraide T.B., Parker D.R., 1989. Assessing the phytotoxicity of the mononuclear hydroxy-aluminium. *Plant Cell Environ.*, 12, 479-487.
169. Kinraide T.B., Parker D.R., 1989. Comments on the calcium-aluminium balance (CAB). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1919-1920.
170. Kinraide T.B., Ryan P.R., 1991. Cell surface charge may obscure the identity of the rhizotoxic aluminium species. *Current Topics in Plant Biochem. and Physiol.*, 10, 94-106.
171. Kittrick J.A. 1973. Mica-derived vermiculites as unstable intermediates. *Clays Clay Miner.*, 21, 479-488.
172. Klapýta Z. 1995. Stability of some organo-smectites in HCl solution. *Proc. Euro-clay'95*, Leuven, 182-183.
173. Klimashevskij E.L. 1990. *Gieneticheskiye aspekty mineralnogo pitania rastenii*. Nauka. Moskwa.
174. Knight A.H., Crooke W.H., Nilson R.H. 1961. Cation-exchange capacities of tissues of higher and lower plants and their related uronic acid contents. *Nature*, 192, 142- 144.
175. Kochian L.V. 1985. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plant. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 46, 237-260.

176. Kolka R.K., Grigal D.F., Nater E.A. 1996. Forest soil mineral weathering rates, use of multiple approaches. *Geoderma*, 73, 1-21.
177. Konzak C.P. 1976. Screening several crops for aluminum tolerance. w: J.M. Wright (Ed.). *Plant adaptation to mineral stress in problem soils*. Cornell Univ. Exp. St., NY, 311-327.
178. Kortum G. 1966. *Lehrbuch der Elektrochemie*. Verlag Chemie, GmbH.
179. Kros J., Groenenberg J.E., De Vries W., Van Der Salm C. 1986. Uncertainties in long-term predictions of forest soil acidification due to neglecting seasonal variability. *Water Air Soil Pollution*, 79, 353-375.
180. Lal R., Hall G.F., Miller F.P. 1989. Soil degradation. 1. Basic processes. *Land Degrad. Rehabilitation*, 1, 51-69.
181. Langan S.J., Hodson M.E., Bain M.E., Skeffington R.A., Wilson M.J. 1995. A preliminary review of weathering rates in relation to their method of calculation for acid sensitive soil parent materials. *Water Air Soil Pollution*, 85, 1075-1081.
182. Laurier L., Schramm J., Kwak C.T. 1984. Hydrolysis of alkali and alkaline earth forms of montmorillonite in dilute solutions. *Soil Sci.*, 137, 1-6. -
183. Levaschkevich G.A. 1966. Swiazi guminowych kislót s gidrookisiami zelieza i alumina. *Pochvovedenie*, 4, 58-65.
184. Lindberg S., Szykier K., Greper M. 1991. Aluminium effects on transmembrane potentials in cells on fibrous roots of sugar beet. *Physiologia Plantarum*, 83, 54-62.
185. Little R. 1988. Plant soil interactions at low pH problem solving - the genetic approach. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 1239-1257.
186. Lityński T., Jurkowska H. 1982. *Żywność gleby i odżywianie się roślin*. PWN Warszawa.
187. Logan K.A.B., Floate M.J.S. 1985. Acidity in upland and hill soils, cation exchange capacity, pH and lime requirement. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 1084-1092.
188. Loughnan F.C. 1969. *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*. Elsevier, N.Y.
189. Lundstrom U.S. 1994. Significance of organic acids for weathering and the podzolization process. *Environment International*, 20, 21-30.
190. Maksimow A., Goralski J. 1959. *Właściwości sorpcyjne i odczyn gleb*. PWRL, Warszawa.
191. Marschner H. 1996. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London.
192. Martin A.E., Reeve R. 1958. Chemical studies of podzolic illuvial horizons. III. Titration curves of organic matter suspensions. *J. Soil Sci.*, 9, 89-100.
193. Masłowski J. 1993. Tolerancja różnych genotypów pszenicy jarej na stresowe działanie jonów glinu. *Zyty Naukowe AR Wrocław*, 223, 279-284.
194. Matsumoto H. 1988. Changes of the structure of pea chromatin by aluminium. *Plant and Cell Physiol.*, 29, 281-287.
195. Matsumoto H., Morimura S. 1980. Repressed template activity of chromatin of pea roots treated by aluminium. *Plant and Cell Physiol.*, 21, 951-959.
196. Mc Lean E.O. 1972. Base saturation versus insufficiency-sufficiency values as bases for fertilizing and liming of soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 3, 141-149.
197. Mc Lean E.O., Owen E.J. 1969. Effects of pH on the contributions of organic matter and clay to soil cation exchange capacities. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, 855-857.
198. Mc Lean E.O., Reicosky D.C., Lakshmanan C. 1965. Aluminum in soils, VII. Interrelationships of organic matter, liming and extractable aluminum with "permanent charge" (KCl) and pH-dependent cation exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 374-388.
199. McLean I.B. 1980. The toxic aluminum reaction in corn and barley roots. An ultrastructural and morphological study. w: *Masters Abstracts*. Michigan St. Univ., Ann Arbor. 259-262.
200. Mehlich A. 1942. Base unsaturation and pH in relation to soil type. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 6, 150-156.

201. Mehlich A. 1943. The significance of percentage base saturation and pH in relation to soil differences. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 7, 167-174.
202. Meredith C.P. 1978. Response of cultural tomato cells to Al. *Plant Sci. Lett.*, 12, 17-24.
203. Meredith C.P. 1978. Selection and characterization of aluminum-resistant variants from tomato cell cultures. *Plant Sci Lett.*, 12, 25-34.
204. Miller R.J. 1965. Mechanisms for hydrogen to aluminum transformation in clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 36-39.
205. Ming D.W., Mumpton F.A. 1989. Zeolites in soils. w: *Minerals in soil environments*. 2nd Ed. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds), SSSA Book Series 1. Madison, Wisc, 873-912.
206. Miyasaka S. C., Kochian L. V., Schaff J. E., Foy C. D. 1989. Mechanisms of aluminum tolerance in wheat, An investigation of genotypic differences in rhizosphere pH, K⁺ and H⁺ transport, and root-cell membrane potentials. *Plant Physiol.*, 91, 1188-1196.
207. Mortland M.M. 1958. Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 22, 503-508.
208. Motowicka-Terelak T. 1979. Przegląd badań nad kwasowością gleb. w: *Materiały z sympozjum "Fizykochemiczne właściwości gleb różnych ekosystemów"*, Sękocin 1978, P.T.G., Warszawa, 105-122.
209. Motowicka-Terelak T. 1980. Response of some crops to the presence of active aluminum fractions in the soil in a pot experiment. *Pam. Puławski*, 73, 151-165.
210. Motowicka-Terelak T., Dudka S. 1991. Degradacja chemiczna gleb zanieczyszczonych siarką i jej wpływ na rośliny uprawne. IUNG, Puławy.
211. Motowicka-Terelak T., Terelak H. 1987. Acidity indices of Polish soils. *Z. Probl. Post. Nauk Roln.*, 344, 67-85.
212. Mugwira L.M., Elgawhary S.M., Patel K.I. 1976. Differential tolerances of triticale, wheat, rye, and barley to aluminum in nutrient solution. *Agronom. J.*, 68, 782-786.
213. Nilsson S.I. 1983. Effects on soil chemistry as a consequence of proton input. w: *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystem*. B. Ulrich, J. Pankrath (Eds), D.Reidel Publ. Co., 105-111.
214. Okhi K. 1986. Photosynthesis, chlorophyll, and transpiration responses in aluminum stressed wheat and sorghum. *Crop Sci.*, 26, 572-575.
215. Olma K., Ohira K. 1983. Characterization of aluminum and manganese tolerant cell lines selected from carrot cell cultures. *Plant Cell Physiol.*, 24, 789-797.
216. Olma K., Ohira K. 1985. Reduction of aluminum toxicity by audition of conditioned medium from aluminum-tolerant cells of carrot. *Plant Cell Physiol.*, 26, 281-286.
217. Page A.L., Peterson F.F., Martin J.P. 1965. Acidic properties of soils as influenced by their mineralogical characteristics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 4, 246-250.
218. Parker D.R., Bertsch P.M. 1992. Formation of the "Al₁₃" tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 914-921.
219. Parker D.R., Bertsch P.M. 1992. Identification and qualification of the "Al₁₃" tridecameric polycation using ferron. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 908-914.
220. Parker D.R., Kinraide T.B., Zelazny L.W. 1989. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 789-796.
221. Parks G.A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 65, 177-198.
222. Parks G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric points and zero point of charge. w: *"Advances in chemistry series"*, Gould R.F., (Ed.), 67, 121-160.

223. Pawłowski L., Seip H.M., Sullivan T. (Eds). 1994. Aluminium in the environment. J. Ecol. Chem., (Special Issue), 3, 157-375.
224. Pearson R. W., Ratcliff L.F., Taylor H.M. 1970. Effect of soil temperature, strength, and pH on cotton seedling root elongation. Agron. J., 62, 243-246.
225. Peech M. Hydrogen-Ion Activity. 1965. in: Methods of Soil Analysis. C.A. Black (Ed.), Agronomy Series, 9, 914-926.
226. Peech M., R.A. Olsen and G.H. Bolt. 1953. The significance of potentiometric measurements involving liquid junction in clay and soil suspensions. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 17, 164-167.
227. Peller D.M., Papernik L.A., Jones D.L., Darrah P.R., Grunes D.L., Kochian L.V. 1997. Involvement of multiple aluminium exclusion mechanisms in aluminium tolerance in wheat. Plant and Soil, 192, 63-68.
228. Pettersson S., Strid H. 1989. Initial uptake of aluminum in relation to temperature and phosphorus status of wheat roots. Journal of Plant Physiology, 134, 672-677.
229. Pierre W.H., Scarseth G.D. 1931. Determination of percent base saturation of soils and its value for different soils at definite pH values. Soil Sci., 34, 99-114.
230. Pokojńska U. 1979. Wpływ odczynu na pojemność sorpcyjną próchnicy leśnej typu mor. w: Materiały z sympozjum "Fizykochemiczne właściwości gleb różnych ekosystemów", Sękocin 1978, P.T.G. Warszawa, 219-224.
231. Pokojńska U. 1994. Nowe poglądy na toksyczność różnych form glinu. Roczniki gleboznawcze, XLV, 109-117.
232. Polle E., Konzak C.F., Kitrick J.A. 1978. Visual detection of aluminium tolerance in wheat by haematoxylin staining of seedling roots. Crop Science, 18, 623-627.
233. Pondel H., Terelak H., Terelak T., Wilkos S. 1979. Właściwości chemiczne gleb Polski. Pamiętnik Puławski, Supl. do Zesz. 71.
234. Preshin A.S. 1972. Hydrolysis of aluminium ions. Radiochimia, 14, 159-164.
235. Quirk J.P. 1978. Some physicochemical aspects of soil structural stability. A review. w: "Modification of soil structure" W.W. Emerson (Ed.), John Wiley and Sons, N.Y., 245-261.
236. Rachid B., Nater E.A., Bloom P.R. 1995. Characterization of the weathering status of feldspar minerals in sandy soils of Minnesota using SEM and EDX. Geoderma, 66, 137-149.
237. Raman K.V., Mortland M.M. 1969. Proton transfer reactions at clay mineral surfaces. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33, 313-317.
238. Rampazzo N., Blum W.E.H. 1991. Decrease of layer charge in 2:1 clay minerals through soil acidification. Proc 7th Euroclay Conf., Dresden, 863-864.
239. Rasmussen R., Borggaard K., Jorgensen O.K. 1994. Nutrient release due to organic acid induced weathering of soil minerals. SP Rapport, 20, 7-8.
240. Rees W.J., Sidrak G.M. 1961. Interrelationship of aluminum and manganese toward plants. Plant and Soil, 14, 101-107.
241. Rengasamy P., Oades J.M. 1977. Interaction of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. II. Changes in surface properties after addition of iron III, Aust. J. Soil Res., 15, 221-233.
242. Rengel Z., Elliott D.C. 1992. Mechanism of Al inhibition of net ⁴⁵Ca uptake by Amaranthus protoplasts. Plant Physiology, 98, 632-638.
243. Rengel Z., Jurkic V. 1992. Genotypic in wheat Al tolerance. Euphytica, 62, 111-117.
244. Reuss J.O., Cosby B.J., Wright R.F. 1987. Chemical processes governing soil and a water acidification. Nature, 329, 27-32.
245. Righi D., Velde B., Meunier A. 1995. Clay stability in clay-dominated soil systems. Clay Minerals, 30, 45-54.

246. Ritchey V.D., Baligar V.C., Wright R.J. 1988. Wheat seedling responses to soil acidity and implications for subsoil rooting. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 1285- 1293.
247. Sapek B. 1979. Przegląd badań nad właściwościami sorpcyjnymi gleb organicznych. w: *Materiały z sympozjum "Fizykochemiczne właściwości gleb różnych ekosystemów"*, Sękocin 1978, P.T.G Warszawa, 59-104.
248. Sapek B. 1983. Porównanie laboratoryjnych metod potrzeb wapnowania gleb. w: *"Wapnowanie jako czynnik wzrostu urodzajności gleb"*. IUNG Puławy, 193-197.
249. Sawhney B.L., Frink C.R., Hill D.E. 1970. Components of pH dependent cation exchange capacity. *Soil Sci.*, 109, 272-278.
250. Schofield R.K., Samson H.R. 1954. Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces. *Disc. Faraday Soc.*, 18, 138-145.
251. Schofield R.K., Taylor A.W. 1955. The measurement of soil pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, 164-167.
252. Schofield R.K., Taylor A.W. 1955. Measurements of the activities of bases in soils. *J. Soil Sci.*, 6, 137-146.
253. Scott B.J., Fisher J.A. 1989. Selection of genotypes tolerant of aluminium and manganese. w: *Soil Acidity and Plant Growth*. Acad. Press Australia.
254. Setterfield G., Bayley S.T. 1981. Structure and physiology of cell walls. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 12, 37-43.
255. Skiba U., Cresser M. 1986. Effects of precipitation acidity on the chemistry and microbiology of Sitka spruce litter leachate. *Environ. Pollut.*, 42, 65-78.
256. Smeck N.E., Novak J.M. 1994. Weathering of soil clays with dilute sulfuric acid as influenced by sorbed humic substances. *Geoderma*, 63, 63-76.
257. Smith R.L., Wallace A. 1954. Preliminary studies of some physiological root characteristics in citrus and avocado. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 63, 133-145.
258. Sposito G. 1984. *The surface chemistry of soil*. Oxford U. Press, N.Y.
259. Stawiński J., Józefaciuk G., Wierchoś J. 1987. Methodological aspects of soil acidity measurements. *Z. Probl. Post Nauk Roln.*, 344, 127-135.
260. Stawiński J., Józefaciuk G., Wierchoś J., Rodriguez Pascual C. 1989. Influence of the pH on the content of Al, Fe and Si in equilibrium soil solution of constant ionic strength. *Polish J. Soil Sci.*, XXII, 59-65.
261. Stawiński J., Rodriguez- Pascual C., Wierchoś J., Józefaciuk G. 1987. Effect of pH on the content of K, Al, Fe, Si, Ca and Mg in soil solution. *Polish J. Soil Sci.*, XX, 33-39.
262. Sumner M.E. 1994. Measurement of soil pH, problems and solutions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25, 859-879.
263. Swartzen Allen L., Matijević E. 1974. Surface and colloid chemistry of clays. *Chem. Rev.*, 74, 3, 385-400.
264. Szatanik-Kloc A. 1999. Wpływ stresu glinowego na wzrost oraz anatomiczne i morfologiczne cechy korzeni wybranych zbóż. *Acta Agrophysica*, 23, 167-175.
265. Szatanik-Kloc A. 2000. Wpływ pH i stresu glinowego na właściwości fizykochemiczne powierzchni korzeni roślin zbożowych. *Praca doktorska*. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin.
266. Szatanik-Kloc A., Józefaciuk G., Masłowski J., Muranyi A., Farkas C. 2001. Changes in the surface properties of the young sieve roots after 24h aluminium stress. *International Agrophysics*, 15, 201-206.
267. Szeludko A. 1969. *Chemia koloidów*. WNT Warszawa.
268. Ślaski J.J. 1989. Effect of aluminum on calmodulin-dependent and calmodulin-indepedent NAD kinase activity in wheat (*Triticum aestivum* L.) root tips. *J. Plant Physiol.*, 133, 696-701.

269. Ślaski J.J. 1990. Response of calmodulin-dependent and calmodulin-independent NAD kinase to aluminium in root tips from various cultivated plants. *J. Plant Physiol.*, 136, 40-44.
270. Tabatabai M.A. 1984. Effect on acid rain on soils. *CRC Crit. Rev. Environ. Contr.*, 15, 65-110.
271. Taylor G.J. 1987. Exclusion of metals from the symplasm, A possible mechanism of metal tolerance in higher plants. *J. Plant Nutr.*, 10, 1213-1222.
272. Taylor G.J. 1988. The physiology of aluminum phytotoxicity. w: *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 24. H. Sigel, A. Siegel (Eds), Marcel Dekker. N.Y, Basel, 123-163.
273. Taylor G.J. 1988. The physiology of aluminum tolerance in higher plants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 1179-1194.
274. Taylor G.J. 1988. The physiology of aluminum tolerance. w: *Metal ions in biological systems*. Vol. 24. Sigel H., Sigel A. (Eds), Marcel Dekker, Inc N.Y, Basel, 164-198.
275. Taylor G.J., Foy C.D. 1985. Mechanism of aluminum tolerance in *Triticum aestivum* L. (wheat). IV. The role of ammonium and nitrate nutrition. *Can. J. Bot.*, 63, 2181-2186.
276. Taylor G.J., Foy C.D. 1985. Mechanism of aluminum tolerance in *Triticum aestivum* L. (wheat). I. Differential pH induced by winter cultivars in nutrient solutions. *Amer. J. Bot.*, 72, 695-701.
277. Theng B.G.K. 1974. The chemistry of clay-organic reactions. John Wiley and Sons, N.Y.
278. Thomas G.W., Hargrove W.L. 1984. The chemistry of soil acidity. w: *Soil acidity and liming*. 2nd Ed. F. Adams (Ed.), Amer. Soc. Agronomy, 3-56.
279. Turner R.C., Clark J.S. 1965. Lime potential and degree of base saturation of soils. *Soil Sci.*, 99, 194-199.
280. Turner R.C., Nichol W.E. 1962. Relation between the lime potential and percent base saturation of negatively charged clays in aqueous salt suspensions. *Soil Sci.*, 94, 58-63.
281. Turski R. 1983. Wpływ wapnowania na odczyn gleb Obniżenia Podkarpackiego. w: "Wapnowanie jako czynnik wzrostu urodzajności gleb", IUNG Puławy, 149-158.
282. Uehara G., Gillman G.P. 1980. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals I. Theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 250-252.
283. Ulrich B. 1986. Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149, 702-717.
284. Ulrich B. 1990. An ecosystem approach to soil acidification. w: *Soil Acidity*. Ulrich B., Sumner M.E. (Eds), Springer-Verlag, 28-79.
285. Ulrich B., Mayer R., Khanna P.K. 1980. Chemical changes due to acid precipitation in a loess derived soil in central Europe. *Soil Sci.*, 130, 193-199.
286. Van Olphen H. 1955. Forces between suspended bentonite particles. *Proc. 4 National Conf. on Clays and Clay Min.*, Washington D.C., 204-224.
287. Van Olphen H. 1963. Introduction to clay colloid chemistry. Intersci. Publ., N.Y.
288. Van Wesemael B., Verstraten J.M., Sevink J. 1995. Pedogenesis by clay dissolution on acid, low grade metamorphic rocks under mediterranean forests in southern Tuscany (Italy). *Catena*, 24, 105-125.
289. Vance G.F., David M.B. 1989. Effect of acid treatment on dissolved organic carbon retention by a spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1242-1247.
290. Vance G.F., David M.B. 1991. Forest soil response to acid and salt additions of sulfate, III Solubilization and composition of dissolved organic carbon. *Soil Sci.*, 151, 297-305.
291. Veith J.A. 1977. Basicity of exchangeable aluminum, formation of gibbsite and the composition of exchange acidity in the presence of exchangers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 865-870.
292. Veltrupe W. 1983. The in vivo and in vitro effects of Ca^{2+} and Al^{3+} upon ATP-ases from barley roots. *Journal of Plant Nutrition*, 6, 349-361.

293. Verwey E.J.W., Overbeek I.T.G. 1948. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam.
294. Vilee C.A. 1978. Biologia. PWRiL, Warszawa.
295. Wagatsuma T. 1983. Characterisation of absorption sites for aluminum in the roots. J. Soil Sci. Plant Nutr., 29, 499-515.
296. Wagatsuma T., Ezoe Y. 1985. Effect of pH on ionic species of aluminum and on aluminum toxicity under solution culture. Soil Sci. Plant Nutr., 31, 547-561.
297. Wagatsuma T., Ishikawa S., Obata H., Tawarayama K., Katohda S. 1995. Plasma membrane of younger and outer cells is the primary specific site aluminum toxicity in roots. Plant and Soil, 171, 105-112.
298. Wagatsuma T., Kaneko M. 1987. High toxicity of hydroxyaluminum polymer ions to plant roots. Soil Sci. Plant Nutr., 33, 57-67.
299. Wagatsuma T., Kaneko M., Hayasaka Y. 1987. Destruction process of plant root cells by aluminum. Soil Sci. Plant Nutr., 33, 161-175.
300. Wallace A. 1994. Soil acidification from use of too much fertilizers. Comm. Soil Sci Plant Anal., 25, 87-92.
301. Warren C.J., Dudas M.J., Abboud S.A. 1992. Effects of acidification on the chemical composition and layer charge of smectite from calcareous till. Geoderma, 40, 731-739.
302. Whitehouse U.G., Jeffrey L.M. 1955. Peptization resistance of selected samples of kaolinitic, montmorillonitic, and illitic clay materials. Proc. III National Conf. on Clays and Clay Min., Washington D.C., 126-131.
303. Wiklander L., Elgabaly M.M. 1956. Relative uptake of adsorbed monovalent and divalent cations by excised barley roots as influenced by the exchange capacity. Soil Sci., 80, 91-93.
304. Wilczynski W., Renger M., Józefaciuk G., Hajnos M. 1993. Negative charge -pH dependence of organic matter of forest soil under influence of liming as determined from titration curves. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156, 267-271.
305. Williams D.E., Coleman N.T. 1950. Cation exchange properties of plant root surfaces. Plant and Soil, 11, 243-256.
306. Wissmeier A.H., Klotz F., Horst W.J. 1987. Aluminium induced callose synthesis in root of soybean (*Glycine max* L.) J. Plant Physiol., 129, 487-492.
307. Woodward R.A., Harper K.T., Tiedemann A.R. 1984. An ecological consideration of the significance of cation-exchange capacity of roots of some Utah range plants. Plant and Soil, 78, 169-180.
308. Yatsu E. 1988. The nature of weathering. An introduction. Sozoshia Tokyo, 401-485.
309. Yeoh N.S., Oades J.M. 1981. Properties of soils and clays after acid treatment. I Clay minerals. Aust J. Soil. Res. 19, 147-158.
310. Yuan T.L. 1960. Soil acidity and aluminum status as affected by some neutral salts. Trans 7 Congr. of Soil Sci., Madison Wisc., USA, 152-160.
311. Zurzycki J., Michniewicz M. 1990. Fizjologia roślin. PWRiL Warszawa.