

MARIAN MARZEC*, CEZARY KABAŁA**

WPŁYW UZIARNIENIA, SUBSTANCJI ORGANICZNEJ I ODCZYNU NA ZAWARTOŚĆ WYMIENNYCH FORM ŻELAZA I MANGANU W RÓŻNYCH TYPACH GLEB LEŚNYCH

TEXTURE, ORGANIC MATTER AND SOIL REACTION INFLUENCE ON THE CONCENTRATION OF EXCHANGEABLE IRON AND MANGANESE IN VARIOUS TYPES OF FOREST SOILS

*Biuro Urządzenia Lasu i Geodezji Leśnej, Oddział w Brzegu;

** Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy
we Wrocławiu

Abstract: Obligatory determination of exchangeable Fe and Mn in soil at the assessment of forest biotope state introduced in Poland in 2003 wasn't preceded by any pilot research that could serve local comparative or interpretation material. The aim of present work was to analyze the exchangeable iron and manganese concentrations in forest soils of south-western Poland in relation to selected soil chemical properties, texture, the kind of parent material, and soil type (taxonomy). Almost 1400 mineral samples of forest soils – Cambisols, Luvisols, Podzols, and Arenosols developed of glacial, glacio-fluvial, alluvial and eolian materials in the Lower and Upper Silesia regions were under investigation. The paper presents a statistical variability of exchangeable iron and manganese concentrations as extracted by 1M NH_4OAc at $\text{pH}=7$. The ratios of exchangeable Fe and Mn to base cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) and acids (Al^{3+} , H^+) were calculated, as well as the coefficients of correlations among Fe^{3+} and Mn^{2+} concentrations and selected soil properties. Final conclusions assess the usefulness of new indices of the eco-chemical state of forest soils in south-western Poland.

Słowa kluczowe: wymienne żelazo, wymienny mangan, gleby leśne.

Key words: exchangeable iron, exchangeable manganese, forest soils.

WSTĘP

Mimo dużej różnorodności wskaźników chemicznych i fizykochemicznych wykorzystywanych w gleboznawstwie i siedliskoznawstwie stale poszukuje się nowych kryteriów oceny stanu ekologicznego ekosystemów leśnych oraz efektywnych wskaźników przemian zachodzących w środowisku glebowym [Brożek 2007; Thelin i in. 2002;

Smal, Misztal 1996]. Z licznych doniesień wynika, że zmiany jakichkolwiek uwarunkowań środowiskowych (wprowadzenie lub usunięcie określonych gatunków roślin, nawożenie organiczne lub mineralne, regulacja wilgotności itp.) w pierwszej kolejności skutkują przekształceniami równowagi jonowej w środowisku glebowym, co przejawia się m.in. zmianami pH i proporcji kationów wymiennych [Brandtberg i in. 2000; Hagen-Thorn i in. 2004; Kabała 2005]. W ostatnich latach zaproponowano szereg nowych wskaźników ekochemicznego stanu gleb leśnych, w tym nowe formuły oceny stopnia kwasowości i wysycenia gleb zasadami, opierające się bądź na analizie składu roztworu glebowego, bądź całej masy gleby [Kowalkowski 2002]. Dla właściwej charakterystyki zdolności sorpcyjnych gleby, szczególnie w przypadku określania tzw. efektywnej pojemności wymiany kationów (CEC_e), bazującej na sumowaniu kationów zasadowych i kwasowych, uwzględnia się zawartość Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ po stronie kationów zasadowych oraz H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} po stronie kationów kwasowych. W przeszłości najbardziej rozpowszechnionymi roztworami ekstrahującym kationy wymieniane były chlorek baru i amonu, w różnych stężeniach i o zróżnicowanym pH [Matzner, Buerstinghaus 1990; Trueby, Aldinger 1989], natomiast obecnie preferowany jest 1 M octan amonu (NH_4OAc) o $pH=7$ [Van Reeuwijk 2006]. Obowiązek oznaczania wymiennego żelaza i manganu przy charakterystyce gleb na potrzeby prac siedliskowych w gospodarce leśnej wprowadzony został w Polsce Instrukcją urzędniczą lasu [PGL 2003]. Nie przeprowadzono jednak badań pilotażowych, które dostarczyłyby lokalnego materiału porównawczego lub interpretacyjnego. Tymczasem w polskiej literaturze gleboznawczej brak jest właściwie danych na temat zawartości wymiennego żelaza i manganu w glebach poszczególnych jednostek typologicznych i wytworzonych z różnych skał macierzystych.

W niniejszej pracy podjęto próbę analizy zawartości wymiennego żelaza i manganu w glebach leśnych południowo-zachodniej Polski na tle innych składników wymiennych oraz najważniejszych właściwości fizykochemicznych gleb w nawiązaniu do rodzaju skał macierzystych, uziarnienia oraz typologii badanych gleb.

OBIEKTY I METODYKA BADAŃ

Do analizy wykorzystano około 1400 mineralnych próbek pochodzących z 325 profili gleb leśnych (brunatnych właściwych i kwaśnych, płowych, rdzawych, bielico-wych, gruntowo- i opadowoglejowych oraz mań rzecznych) o zróżnicowanym uziarnieniu, wytworzonych z utworów lodowcowych, wodnolodowcowych, aluwialnych i eolicznych, występujących na obszarze Dolnego i Górnego Śląska, z wyłączeniem obszarów górskich (nadleśnictwa Pieńsk, Lubin, Głogów, Turawa i Rybnik). Liczebność próbek w poszczególnych klasach uziarnienia, rodzaju skały macierzystej i typach gleb zamieszczono każdorazowo w tabelach wyników. Z analizy wyłączono próbki gleb o wysokiej zawartości substancji organicznej (powyżej 10% węgla organicznego) oraz o bardzo wysokiej kwasowości hydrolitycznej (powyżej $30 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$). Wszystkie analizy zostały wykonane w ramach operatów siedliskowych dla poszczególnych nadleśnictw w latach 2004–2007. Analizy wykonały Pracownie Glebowo-Siedliskowe BULiGL oddziałów w Brzegu i w Krakowie oraz laboratorium BUEiUL „Operat” w Toruniu.

W próbkach gleb oznaczono uziarnienie (metodą areometryczno-sitową), pH w wodzie destylowanej (metodą potencjometryczną), zawartość węgla organicznego w poziomach powierzchniowych wszystkich profili oraz w pozostałych poziomach

genetycznych reprezentatywnych profili glebowych metodą Tiurina, kwasowość hydrolityczną (metodą Kappena, kwasowość wymienną i glin wymienny w 1 M KCl metodą Sokołowa, oraz zawartość Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} i Mn^{2+} w 1 M octanie amonu (NH_4OAc) o $\text{pH}=7$. Oznaczenie koncentracji kationów w wyciągach octanowych wykonano metodą fotometrii płomieniowej oraz atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Obliczenia statystyczne i część wykresów wykonano w programie Statistica 7.1 (StatSoft Inc., Tulsa OK, USA). W odróżnieniu od Instrukcji [PGL 2003] obliczenia zawartości wymiennego żelaza wykonano dla formy Fe^{3+} , gdyż zdaniem większości autorów [m.in. Evangelou, Phillips 2005; Loeppert, Inskeep 1996] w przeciętnych warunkach powietrzno-wodnych w kompleksie sorpcyjnym gleb oraz w roztworze glebowym zdecydowanie dominują jony Fe^{3+} nad Fe^{2+} . Oznaczanie w glebie zawartości jonów Fe^{2+} wymaga użycia cyjanków, dipirydyli lub innych specyficznych odczynników [Van Reeuwijk 2006].

WYNIKI

Gleby uwzględnione w analizie są wytworzone ze skrajnie różnych niescementowanych skał macierzystych, co przejawia się w szerokim zakresie uziarnienia, a szczególnie zawartości łu $<0,002$ mm, wynoszącej od 0 do 68% (tab. 1). Średnia (arytmetyczna) zawartość łu – 4,9% odzwierciedla przewagę gleb piaszkowych w analizowanym zbiorze. Odczyn gleb waha się w przedziale od silnie kwaśnego do obojętnego ze średnim pH w H_2O – 4,72.

Wymienne żelazo i mangan stwierdzono w ilościach od 0,001 (ślady) odpowiednio do $0,31 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ oraz do $0,46 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Choć średnia zawartość metali jest bardzo zbliżona ($0,029$ i $0,028 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), to przeciętna proporcja żelaza do manganu wynosi około 4:1, co wskazuje na znaczną przewagę ilości wymiennego żelaza nad manganem w większości indywidualnych próbek gleb. Paradoks ten ma związek z ogromną zmiennością (rozrzutem) zawartości obydwu pierwiastków w glebach, co ilustrują wysokie wartości odchylenia standardowego (tab. 1). Równocześnie przeciętna zawartość glinu wymiennego wynosi około $1,3 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, czyli jest niemal 13 razy większa niż wymiennego Fe^{3+} i 16 razy większa niż wymiennego Mn^{2+} . W związku z tym ilość wymiennego żelaza i manganu w stosunku do sumy kationów kwasowych ($\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) wynosi średnio 5,4% w przypadku żelaza oraz 4,4% w przypadku manganu wymiennego. Ilość Fe^{3+} i Mn^{2+} w porównaniu z kwasowością hydrolityczną jest jeszcze mniejsza, gdyż przeciętnie stanowi około 0,5%. Średnie zawartości Fe^{3+} i Mn^{2+} są też znacznie mniejsze niż zasadowych kationów wymiennych. Ilość sodu i potasu wymiennego jest około 3 razy wyższa, a wymiennego wapnia ponad 40 razy wyższa (średnio) niż wymiennego Fe^{3+} i Mn^{2+} . Na tle całkowitej pojemności wymiennej kationów (suma kationów zasadowych i kwasowości hydrolitycznej) udział wymiennego Fe^{3+} i Mn^{2+} jest więc symboliczny i średnio wynosi 0,43–0,46% pojemności wymiennej kationów – PWK (tab. 1).

Spośród analizowanych rodzajów skał macierzystych najmniejsze ilości wymiennego Fe^{3+} i Mn^{2+} stwierdzono w piaskach wydmych, następnie rzecznych i fluwio-glacialnych, ale także w iłach zastoiskowych (tab. 2). Najwyższe koncentracje Fe^{3+} i Mn^{2+} występują w glinach zwałowych i pyłach (różnej genezy). Zasadniczo odmiennie kształtuje się zawartość wymiennego glinu, którego najwyższe ilości stwierdzono w iłach, a najniższe w piaskach rzecznych. Różnice wynikające z rodzaju materiału macierzystego przekładają się na niejednakowe zależności wymiennego Fe^{3+} , Mn^{2+} i

TABELA 1. Podstawowe statystyczne wskaźniki zawartości żelaza i manganu wymiennego na tle innych właściwości gleb leśnych SW Polski (liczba próbek N =1395)

TABLE 1. Basic statistical indices of the concentration of exchangeable iron and manganese as compared to other properties of forest soils of SW Poland (N =1395 soil samples)

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Zakres wartości Range of values	Średnia Mean	Odchylenie standard. Standard deviation
Ił koloidalny – Clay content	[%]	0–68	4,9	9,38
pH w/in H ₂ O		3,09–6,29	4,72	0,48
Corg – organic carbon	[%]*	0,1–9,8	2,56	1,89
Hh – kwasowość hydrolityczna hydrolytic acidity	[cmol(+)-kg ⁻¹]	0,08–29,9	5,78	5,01
Hw – kwasowość wymienna exchangeable acidity		0,01–24,2	3,46	3,69
Al ³⁺ Fe ³⁺ Mn ²⁺	[cmol(+)-kg ⁻¹]	0,01–15,6 0,001–0,31 0,001–0,46	1,28 0,029 0,028	1,65 0,028 0,042
Fe ³⁺ : Al ³⁺ Mn ²⁺ : Al ³⁺ Fe ³⁺ : Mn ²⁺ Fe ³⁺ : (Al ³⁺ + Fe ³⁺ + Mn ²⁺) Mn ²⁺ : (Al ³⁺ + Fe ³⁺ + Mn ²⁺)	[%]	0,02–167 0,04–181 0,02–103 0,02–62 0,04–56	7,7 6,4 3,89 5,4 4,4	16,1 15,2 8,8 8,2 7,3
S – suma kationów zasadowych sum of base cations	[cmol(+)-kg ⁻¹]	0,04–38,10	2,41	3,54
Ca ²⁺ Mg ²⁺ K ⁺ Na ⁺		0,01–26,4 0,01–24,8 <0,01–3,44 <0,01–1,26	1,37 0,83 0,09 0,11	2,31 1,84 0,13 0,09
Fe ³⁺ : S Mn ²⁺ : S	[%]	0,01–40 0,01–66	2,75 2,69	3,52 4,43
Fe ³⁺ : (S + Hh) Mn ²⁺ : (S + Hh)	[%]	0,01–5,5 0,01–6,5	0,46 0,43	0,45 0,53

*Zawartość Corg w poziomach powierzchniowych gleb (n =352)
Organic carbon content in surface soil horizons (n =352)

Al³⁺ od uziarnienia gleb. Najmniejsze zawartości Fe³⁺ stwierdzono bowiem w piaskach zwykłych i słabogliniastych, ale także w iłach, natomiast największe w piaskach gliniastych oraz glinach piaszczystych i lekkich. Z kolei najwyższe ilości Mn²⁺ i Al³⁺ wyraźnie związane są ze zwiększonymi glinami i iłami (tab. 2). Dość czytelna w analizowanym zbiorze gleb jest zależność zawartości kationów kwasowych od odczynu gleb. Zgodnie z oczekiwaniami, ilość Fe³⁺, Mn²⁺ i Al³⁺ jest najwyższa w grupie gleb silnie kwaśnych o pH w H₂O < 4,5 i maleje wraz ze wzrostem wartości pH, podczas gdy równocześnie zwiększa się ilość zasadowych kationów wymiennych (tab. 2). Powyższe zestawienia pokazują, że nie jest możliwe jednoznaczne wskazanie czynników glebowych decydujących o koncentracji wymiennego Fe³⁺ i Mn²⁺, jednak bez wątpliwości odczyn gleby odgrywa bardzo istotną rolę. O ile jednak w przypadku Fe³⁺ i Al³⁺ stwierdzono wysoce istotną statystycznie zależność od pH w H₂O (r = -0,30 oraz r = -0,33, odpowiednio), to w przypadku Mn²⁺ zależność liniowa właściwie nie istnieje (tab. 3). Związek z kwasowością gleby lepiej ilustruje korelacja

TABELA 2. Średnie zawartości wymiennego żelaza, manganu, glinu oraz wymiennych kationów zasadowych w glebach leśnych SW Polski (n =1395)

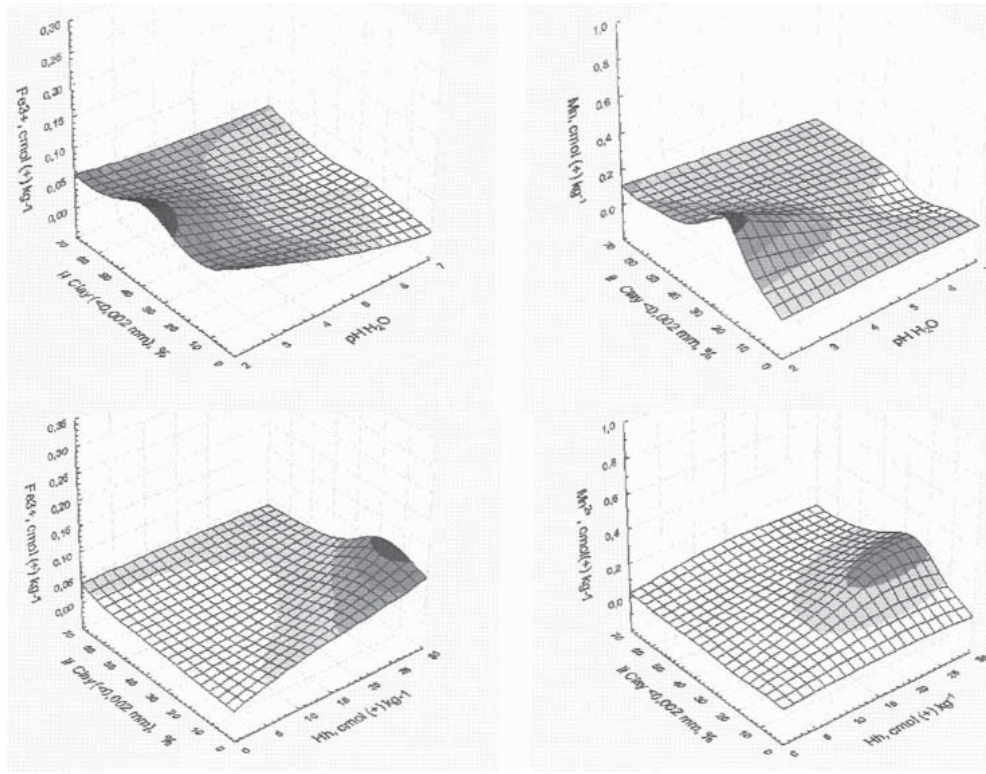
TABLE 2. Mean concentrations of exchangeable iron, manganese, aluminium and base cations in forest soils of SW Poland (n =1395)

Zmienna Variable	N*	Średnia zawartość [cmol(+) · kg ⁻¹] Mean concentration [cmol(+) · kg ⁻¹]			
		Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	S**
Rodzaj skały macierzystej – Origin of parent material					
Piaski wydymowe – dune sands	62	0,013	0,006	1,24	0,7
Piaski fluwiogłacialne – glaci-fluvial sands	626	0,028	0,017	1,16	1,5
Piaski rzeczne – river sands	153	0,023	0,017	0,63	1,2
Piaski zwałowe – moraine sands	134	0,033	0,032	1,53	1,7
Gliny zwałowe – glacial till	220	0,033	0,056	1,94	3,9
Iły (różnej genezy) – clays (various origin)	54	0,021	0,051	3,12	12,5
Pyły (różnej genezy) – silts (various origin)	146	0,034	0,045	1,08	3,4
Uziarnienie gleb – Soil texture					
Piasek zwykły i słabogliniasty – sand	705	0,024	0,014	0,97	1,3
Piasek gliniasty – loamy sand	231	0,037	0,033	1,42	1,9
Gлина piaszczysta i lekka – sandy loam	180	0,034	0,047	1,43	3,2
Gлина średnia, zwykła, ciężka – loam, clay loam	66	0,025	0,079	2,50	5,9
Ił – clay	39	0,023	0,054	3,48	12,2
Pył – silt	174	0,030	0,042	1,05	3,2
Zakres wartości pH w glebie – Range of soil pH values					
< 4,5	455	0,042	0,033	1,89	1,7
4,6– 5,0	623	0,023	0,030	1,16	2,3
5,1–5,5	235	0,019	0,022	0,83	2,9
5,6–6,0	53	0,017	0,028	0,23	4,4
>6,0	29	0,015	0,016	0,09	6,4

*N – liczba próbek – number of samples, **S – suma kationów zasadowych (Ca+Mg+K+Na) – sum of base cations

między ilością Fe³⁺, Mn²⁺ i Al³⁺ a kwasowością hydrolityczną, dla której współczynniki korelacji przyjmują wartości odpowiednio r=0,46, r=0,25 i r=0,43. Równocześnie Mn²⁺ i Al³⁺ są dobrze statystycznie skorelowane z ilością iłu (<0,002 mm).

W powierzchniowych poziomach gleb, gdzie dodatkowo uwzględniano wpływ substancji organicznej, wyraźna jest korelacja między zawartością węgla organicznego a kwasowością hydrolityczną (tab. 4). Z tego też zapewne powodu zawartość Fe³⁺ w poziomach próchnicznych analizowanych gleb jest skorelowana z ilością węgla organicznego oraz równocześnie z kwasowością hydrolityczną. Jednak w przypadku Al³⁺ najsilniejsze są związki z kwasowością hydrolityczną i pH, przy braku zależności od substancji organicznej. Natomiast w przypadku Mn²⁺ najsilniejsza jest zależność od ilości iłu, natomiast związki z pH, kwasowością hydrolityczną lub zawartością Corg są słabe albo zupełnie nieistotne (tab. 4). Należy przy tym odnotować niskie wartości współczynników korelacji, które – choć wysoce statystycznie istotne – tłumaczą maksymalnie do 25% analizowanych przypadków. Nieco więcej światła na naturę opisywanych zależności rzucają trójwymiarowe wykresy dwuczynnikowe (rys. 1).



RYSUNEK 1. Zależność między ilością łu, pH i kwasowości hydrolytycznej a zawartością wymiennego żelaza i manganu w glebach leśnych SW Polski (n=1395)
 FIGURE 1. Influence of clay, pH and hydrolytic acidity on the concentration of exchangeable iron and manganese in forest soil of SW Poland (n=1395)

Średnie zawartości wymiennego Fe^{3+} (obliczone z uwzględnieniem wszystkich poziomów genetycznych) są najwyższe w glebach brunatnych kwaśnych ($0,035 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$) i płowych ($0,033 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), nieco niższe w glebach rdzawych ($0,029 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$) i najniższe w glebach bielcowych ($0,021 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$). Z kolei średnie zawartości wymiennego Mn^{2+} są najwyższe w glebach płowych ($0,056 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$) i brunatnych kwaśnych ($0,047 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), a zdecydowanie niższe w glebach rdzawych ($0,021 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$) oraz bielcowych ($0,008 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$). Różnice w koncentracji wymiennego Fe^{3+} i Mn^{2+} wynikają przede wszystkim z odmiennej genetyki utworów macierzystych oraz uziarnienia poszczególnych typów gleb. Przeciętna zawartość łu ($<0,002 \text{ mm}$) wynosi bowiem 8% w analizowanych glebach brunatnych kwaśnych, 12,5% w płowych, 0,9% w rdzawych i tylko 0,25% w bielcowych. Przeciętne pH oraz zawartość substancji organicznej nie wpływają różnicująco na zawartość Fe^{3+} i Mn^{2+} pomiędzy porównywanymi typami gleb leśnych. Właściwości te wywierają jednak decydujący wpływ na zróżnicowanie koncentracji Fe^{3+} i Mn^{2+} w profilach poszczególnych typów gleb (tab. 5).

TABELA 3. Współczynniki korelacji między zawartością wymiennego żelaza, manganu i glinu a niektórymi właściwościami gleb leśnych SW Polski (n =1395)

TABLE 3. Coefficients of correlations between concentrations of exchangeable iron, manganese, aluminium, and selected properties of forest soils of SW Poland (n =1395)

	pH _{H2O}	Hh	S	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺
H – clay	0,09	0,19**	0,64***	-0,07*	0,23***	0,30***
pH _{H2O}		-0,57***	0,23**	-0,30***	-0,07*	-0,33***
Hh			0,09*	0,46***	0,25***	0,43***
S				0,02	0,14**	-0,02
Fe ³⁺					0,16**	0,05
Mn ²⁺						0,10**

* statystycznie istotne z p<0,05 – statistically significant at p<0.05; ** istotne z p<0,01 – significant at p<0.01; *** istotne z p<0,001 – significant at p<0.001

W glebach brunatnych kwaśnych, w których zawartość materii organicznej maleje stopniowo wraz z głębokością, a wartość pH rośnie, koncentracja wymiennego Fe³⁺, Mn²⁺ i Al³⁺ zmniejsza się w głąb profilu. O ile jednak spadek zawartości Al³⁺ jest nieznaczny (z 1,28 cmol(+) · kg⁻¹ w poziomach A do 1,09 cmol(+) · kg⁻¹ w skale macierzystej), to zawartość Fe³⁺ i Mn²⁺ zmniejsza się skokowo poniżej poziomu próchnicznego (tab. 5). Ostatecznie, koncentracja wymiennego Fe³⁺ maleje z 0,067 cmol(+) · kg⁻¹ w poziomie próchnicznym do 0,016 cmol(+)·kg⁻¹ w skale macierzystej, a wymiennego Mn²⁺ – odpowiednio z 0,073 cmol(+) · kg⁻¹ do 0,031 cmol(+)·kg⁻¹. Zawartość wymiennego Fe³⁺, Mn²⁺ i Al³⁺ w glebach rdzawych stopniowo maleje w

TABELA 4. Współczynniki korelacji między zawartością wymiennego żelaza, manganu i glinu a niektórymi właściwościami poziomów powierzchniowych gleb leśnych SW Polski (n =352)

TABLE 4. Coefficients of correlations between concentrations of exchangeable iron, manganese, aluminium, and selected properties of surface horizons of forest soils of SW Poland (n =352)

	pH _{H2O}	Corg	Hh	S	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺
H – clay	0,04	0,03	0,14**	0,03	0,14*	0,50***	0,11*
pH _{H2O}		-0,16**	-0,34***	0,38***	-0,12	0,07	-0,37***
Corg			0,58***	0,25***	0,37***	0,14**	-0,04
Hh				0,11*	0,43***	0,15*	0,38***
S					0,18**	0,22***	-0,17**
Fe ³⁺						0,11*	-0,07
Mn ²⁺							-0,01

*statystycznie istotne z p<0,05 – statistically significant at p<0.05; *istotne z p<0,01 – significant at p<0.01; **istotne z p<0,001 – significant at p<0.001

TABELA 5. Profilowe rozmieszczenie wymiennego Fe, Mn i Al na tle wybranych właściwości gleb leśnych SW Polski (wartości średnie)
 TABLE 5. Horizontal distribution of exchangeable Fe, Mn, and Al as compared to selected properties of forest soils of SW Poland (mean values)

Poziom Horizon	H – Clay	pH _{H₂O}	S	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺
	%		cmol(+) · kg ⁻¹			
Gleby brunatne kwaśne (n =42) – Cambisols, Dystric						
A	5,2	4,3	2,48	0,067	0,073	1,28
Bbr	6,5	4,5	1,94	0,026	0,040	1,15
BC	8,2	4,6	2,67	0,022	0,030	1,11
C	9,5	4,7	3,51	0,016	0,031	1,09
Gleby rdzawe (n =197) – Haplic/Brunic Arenosols						
A	1,1	4,7	1,74	0,043	0,030	1,21
Bv	0,8	4,8	1,29	0,029	0,022	0,86
BC	0,8	5,0	1,21	0,019	0,013	0,71
C	0,7	5,1	1,20	0,018	0,012	0,68
Gleby bielcowe i bielice (n =42) – Podzols						
AE	0,3	4,1	1,34	0,031	0,011	2,01
Ees	0,1	4,4	0,99	0,015	0,007	1,00
Bhf _e	0,2	4,5	0,93	0,033	0,006	2,06
Bf _e	0,3	4,8	0,57	0,014	0,008	0,65
C	0,2	5,0	0,55	0,009	0,006	0,37
Gleby płowe (n =38) – Luvisols/Albeluvisols						
A	4,1	4,4	2,29	0,057	0,085	1,74
Eet	6,9	4,6	1,69	0,025	0,054	1,55
Bt	20,7	4,8	4,59	0,021	0,055	2,40
C	15,8	5,1	8,30	0,022	0,029	1,21

głęb profilu glebowego, bez skokowej zmienności widocznej w glebach brunatnych kwaśnych. Ilość Fe³⁺ maleje z 0,043 cmol(+) · kg⁻¹ w poziomach A do 0,018 cmol(+) · kg⁻¹ w skale macierzystej, wymiennego Mn²⁺ odpowiednio z 0,030 do 0,012 cmol(+) · kg⁻¹ oraz wymiennego Al³⁺ z 1,21 do 0,68 cmol(+) · kg⁻¹. Podobnie jak w glebach brunatnych kwaśnych zmniejszanie się ilości Fe³⁺, Mn²⁺ i Al³⁺ w profilu glebowym odbywa się równolegle do ubytku substancji organicznej oraz wzrostu pH (tab. 5). Proces bielcowania prowadzi do zubożenia poziomu eluwalnego Ees w większość składników i do ich następczej akumulacji w poziomach B. Według takiego schematu różnicuje się zawartość wymiennych form Fe³⁺ i Al³⁺, których najwyższe koncentracje stwierdzono w poziomach Bhf_e (tab. 5). Różnicowaniu ilości tych kationów towarzyszą podobne zmiany zawartości substancji organicznej i kwasowości hydrolitycznej, natomiast wartość pH jednostajnie rośnie wraz z głębokością. Zawartość wymiennego manganu maleje stopniowo w głąb profilu bielicy, wykazując niezbyt intensywną wtórną akumulację w poziomie Bf_e (tab. 5). Również w glebach płowych obserwuje się zróżnicowany wpływ procesu eluwalnego na rozmieszczenie form wymiennych kationów kwasowych. Koncentracja wymiennego Fe³⁺ i Mn²⁺ jest najwyższa w poziomie

próchnicznym (odpowiednio 0,057 oraz 0,085 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$) i generalnie maleje wraz z głębokością (czemu towarzyszy stopniowy wzrost pH z 4,4 do 5,1), nie wykazując reakcji na zróżnicowanie zawartości ilu. Z kolei koncentracja wymiennego glinu nawiązuje do profilowego zróżnicowania zawartości frakcji ilastej oraz substancji organicznej i jest najwyższa w poziomie iluwialnym Bt (tab. 5).

Wymienne żelazo i mangan w profilach gleb leśnych na obszarze Niemiec rozmieszczone są podobnie, jak w analizowanych glebach południowo-zachodniej Polski, jednak podawane przez autorów niemieckich koncentracje tych metali są wyraźnie niższe [Bauriegel i in. 2003; Kuehn i in. 2003; Riek, Strohbach 2003]. W charakteryzowanych przez tych autorów glebach bielcowych i rdzawych wytworzonych z piasków różnej genezy koncentracja Fe^{3+} i Mn^{2+} przeważnie nie przekracza 0,02 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Najwyższe stwierdzone koncentracje Fe^{3+} w poziomie Bt gleb płowych sięgały 0,09 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, a manganu – do 0,07 do $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Być może przyczyna różnic leży w metodyce oznaczeń, gdyż większość autorów niemieckich do ekstrakcji kationów wymiennych stosuje chlorek amonu o pH=8,2 zamiast octanu amonu o pH=7.

DYSKUSJA

Chociaż uwzględnienie wszystkich istotnych składowych charakteryzujących pojemność wymiany kationów wydaje się postulatem słusznym, to jednak – biorąc pod uwagę wyniki wykonanych analiz – należy się zastanowić nad celowością masowego oznaczania niektórych kationów w rutynowej charakterystyce właściwości gleb leśnych. Udział wymiennego Fe^{3+} i Mn^{2+} jest znacznie mniejszy niż któregośkolwiek z pozostałych kationów metali, włączając w to sód i potas. Zawartość Al^{3+} jest przeciętnie 45-krotnie większa niż Fe^{3+} i Mn^{2+} . Jeśli pojemność wymiany kationów byłaby obliczana przez sumowanie kationów zasadowych oraz kationów kwasowych (z pominięciem H^+), to udział Fe^{3+} i Mn^{2+} stanowiłby łącznie około 1,6% PWK (średnio). Jednakże w Polsce przyjęte jest obliczanie PWK przez sumowanie kationów zasadowych oraz kwasowości wymiennej lub hydrolitycznej. Koncentracja wymiennego Fe^{3+} i Mn^{2+} stanowi łącznie nie więcej niż 1,7% kwasowości wymiennej oraz około 1% kwasowości hydrolitycznej. Powoduje to, że łączny udział Fe^{3+} i Mn^{2+} w PWK obliczonej z uwzględnieniem kwasowości wymiennej lub hydrolitycznej nie przekracza odpowiednio 1% i 0,9%. Taki udział Fe^{3+} i Mn^{2+} można określić jako marginalny.

Równocześnie nie zdefiniowano dotychczas innych funkcji środowiskowych wymiennego żelaza, związanych ze stanem zaopatrzenia roślin (drzew) albo toksycznością tego składnika, co jest ustalone na przykład dla glinu [Schoell i in. 2004]. W odróżnieniu od wymiennego sodu i magnezu, wymienne żelazo i mangan nie pełnią też funkcji diagnostycznej w systematyce gleb [IUSS 2006]. O ile więc określenie koncentracji jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} , obok stężenia jonów H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ oraz NH_4^+ i Fe^{2+} ma pewne znaczenie dla oceny aktualnego składu roztworów glebowych [Kowalkowski 2002; Smal, Misztal 1996], to trudno znaleźć uzasadnienie dla oznaczania tych metali w całej masie próbki glebowej wobec równoczesnego określania kwasowości wymiennej lub hydrolitycznej.

Powyższe uwagi nie umniejszają rzecz jasna celowości badań naukowych nad wymiennym żelazem i manganem w glebach, szczególnie że pierwiastki te biorą istotny udział w procesach glebotwórczych. Jednakże, zdaniem autorów, rutynowe określanie wymiennego żelaza i manganu w zbuforowanym roztworze octanu amonowego w toku prac nad operatem glebowo-siedliskowym nie wnosi nowych istotnych informacji o stanie ekologicznym lub troficznym gleb i siedlisk leśnych.

WNIOSKI

1. Żelazo i mangan wymienny występują w glebach leśnych południowo-zachodniej Polski w bardzo niskich koncentracjach: Fe^{3+} średnio 0,029 i Mn^{2+} średnio 0,028 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, co stanowi odpowiednio 7,7% i 6,4% zawartości glinu wymiennego oraz mniej niż 0,5% kwasowości hydrolitycznej.
2. Zawartość wymiennego żelaza i manganu jest najniższa w glebach wytworzonych z piasków wydmowych, wyższa w piaskach fluwioglacjalnych i rzecznych oraz łąkach różnej genezy, a najwyższa w piaskach i glinach zwałowych oraz niektórych pyłach. Zawartość ilitu koloidalnego silniej wpływa na koncentrację wymiennego manganu niż żelaza.
3. Zawartość wymiennych jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} w glebach maleje ze wzrostem pH.
4. Koncentracje wymiennego żelaza i manganu są istotnie zróżnicowane w profilu glebowym w zależności od typu gleby (kierunku procesu glebotwórczego).
5. Ze względu na bardzo niskie stężenia wymiennego żelaza i manganu oraz słabo zdefiniowane funkcje tych form wydaje się niecelowe ich rutynowe oznaczanie w toku prac nad operatem glebowo-siedliskowym.

LITERATURA

- BAURIEGEL A., GRUELL M., HERING J., KAYSER M. 2003: Die Bodengesellschaften der Stauchmoraenengebiete Ostbrandenburgs. *Mitteil. DBG* **100**: 155–168.
- BRANDTBERG P. O., LUNDKVIST H., BENGTESSON J. 2000: Changes in forest floor chemistry caused by a birch admixture in Norway spruce stands. *Forest Ecology Manag.* **130**: 253–254.
- BROŻEK S. 2007: Liczbowa wycena „jakości gleb” – narzędzie w diagnozowaniu siedlisk leśnych. *Sylvan* **2**: 35–42.
- EVANGELOU V.P., PHILLIPS R.E. 2005: Cation exchange in soils. W: Tabatabai M.A., Sparks D.L. (red.) *Chemical processes in soils*. SSSA Book Series **8**: 343–411.
- HAGEN-THORN A., CALLESEN I., ARMOLAITIS K., NIHLGARD B. 2004: The impact of six European tree species on the chemistry of mineral topsoil in forest plantations on former agricultural land. *Forest Ecology Manag.* **195**: 373–384.
- IUSS 2006. World Reference Base for Soil Resources 2006. 2nd edition, World Soil Resources Reports 103, FAO, Rome: 1–122.
- KABAŁA C. 2005: Geneza, właściwości i występowanie gleb bielocowych w zróżnicowanych warunkach geoekologicznych Dolnego Śląska. *Zesz. Nauk. AR Wrocław* **519**: 169 ss.
- KOWALKOWSKI A. 2002: Wskaźniki ekochemicznego stanu gleb leśnych zagrożonych przez zakwaszenie. *Regionalny Monitoring Środowiska*, Kielce: **3**: 31–43.
- KUEHN D., HANNEMANN J., KAYSER M. 2003: Landesaufnahme im Jungmoraenengebiet suedlich Berlins. *Mitteil. DBG* **100**: 175–188.
- LOEPPERT R. H., INSKEEP W. P. 1996: Iron. W: *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. SSSA Book Series **5**: 639–664.

- MATZNER E., BUERSTINGHAUS C. 1990: Zur Bestimmung austauschbarer Kationen in sauren Waldboeden. *Zeitschr. Pflanzenern. Bodenk.* **153**: 415–420.
- PGL Lasy Państwowe 2003: Instrukcja urządzania lasu. Część 2: Instrukcja wyróżniania i kartowania siedlisk leśnych. CILP, Warszawa: 118 ss.
- RIEK W., STROHBACH B. 2003: Langfristige forstliche Versuchs-, Dauerbeobachtungs- und Naturwaldflaechen in Brandenburg. *Mitteil. DBG* **100**: 129–137.
- SCHOELL L., KELTJENS W. G., HOFFLAND E., BREEMEN N. 2004: Aluminium concentration versus the base cation to aluminium ratio as predictors for aluminium toxicity in *Pinus sylvestris* and *Picea abies* seedlings. *Forest Ecology Manag.* **195**: 301–309.
- SMAL H., MISZTAL M. 1996: Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable light textured soils, S.E. Poland. *Appl. Geochem.* **11**: 81–85.
- THELIN G., ROSENGREN U., CALLESEN I., INGERSELV M. 2002: The nutrient status of Norway spruce in pure and in mixed-species stands. *Forest Ecol. Manag.* **160**: 115–125.
- TRUEBY P., ALDINGER E. 1989: Eine Methode zur Bestimmung austauschbarer Kationen in Waldboeden. *Zeitschr. Pflanzenern. Bodenk.* **152**: 301–306.
- VAN REEUWIJK L.P. 2006: Procedures for soil analysis. 7th edition. *Tech. Report 9*, Wageningen, Netherlands, ISRIC.

Mgr inż. Marian Marzec
Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej,
Oddział w Brzegu,
49-300 Brzeg, ul. Piastowska 9,
e-mail: marian.marzec@brzeg.buligl.pl

Dr hab. Cezary Kabala
Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław
e-mail: cezary.kabala@up.wroc.pl