

ARKADIUSZ MUSIEROWICZ

NIEKTÓRE MIKROELEMENTY W GLEBACH (Mo, Cu, Zn, B, Mn, Ti)

Z Katedry Gleboznawstwa SGGW — Warszawa

Mikropierwiastki odgrywają doniosłą rolę w życiu roślin, zwierząt i ludzi, biorąc, między innymi, udział w biochemicznych procesach zachodzących w komórkach żywych organizmów. Mikropierwiastki podwyższają również aktywność wielu fermentów witamin i hormonów. Mikropierwiastki dostają się do roślin z gleby, a do organizmów ludzkich i zwierzęcych z pokarmem roślinnym.

Z powyższego nietrudno wywnioskować, jakie doniosłe znaczenie posiada zagadnienie dotyczące zawartości mikropierwiastków w glebach, szczególnie w formie przyswajalnej dla roślin.

W niniejszym referacie są zestawione jedynie wyniki badań, odnoszące się do zawartości w glebach Mo, Cu, Co, Zn, B, Mn i Ti, a więc tych mikropierwiastków, na które dotychczas w Polsce zwrócono większą uwagę.

MOLIBDEN

Molibden należy do pierwiastków rozpowszechnionych w przyrodzie. Drobne ilości tego mikroelementu w stanie silnie rozproszonym zawierają skały, gleby, woda i organizmy żywe. Jego zawartość w skorupie ziemskiej waha się w granicach 10^{-1} — 10^{-2} %. W glebach większa część molibdenu występuje w różnych minerałach glebowych, a tylko nieznaczna część pod postacią łatwo rozpuszczalnych soli, jako składowa część próchnicy, a wreszcie pod postacią anionów MoO_4^{2-} zasorbowanych wymiennie przez koloidy glebowe.

Zawartość molibdenu w glebach jest przeważnie niewielka. Na przykład gleby równin ZSRR, USA, Francji i Holandii zawierają przeciętnie 0,5—3,2 mg Mo ogóln./kg. s.m. Niektóre jednak gleby mogą zawierać znacznie większe ilości molibdenu. Stwierdzono np., że gleby tundrowe ZSRR zawierają 15—20, niektóre gleby USA do 35, a niektóre gleby Anglii (Sommerset) 15—100 mg Mo ogóln./kg s.m. [6, 7]. Według A. M a

ksi m o w a [6, 7] nadmierna zawartość molibdenu w glebach nie wpływa ujemnie na rozwój roślin, ale rośliny pastewne z dużą zawartością molibdenu mogą być przyczyną poważnych chorób bydła.

Dla zobrazowania zawartości molibdenu w glebach Polski przytoczę dane S. Liwskiego [4, 5], który oznaczył go w glebach łąkowych i stwierdził, że w niektórych zawartość molibdenu wynosiła nawet 3,5 mg/kg s.m. Zbadane przez S. Liwskiego 4 gleby torfowe zawierały 0,3—3,0 mg Mo ogóln./kg s.m., przy czym okazało się, że na ogół większej popielności torfu odpowiadają większe ilości molibdenu.

Wielu autorów podkreśla, że wierzchnie warstwy gleb zawierają zazwyczaj więcej molibdenu niż warstwy głębsze.

Zawartość w glebach molibdenu przyswajalnego dla roślin zależy w dużym stopniu od wartości *pH*. W glebach kwaśnych jest go na ogół mało. Wraz ze zmniejszaniem się zakwaszenia gleby wzrasta zawartość molibdenu przyswajalnego i stąd też wapnowanie gleb kwaśnych sprzyja zwiększeniu dostępności molibdenu dla roślin. Według badaczy amerykańskich jedną z przyczyn, która powoduje wzrost zawartości przyswajalnego molibdenu w glebach kwaśnych po zwapnowaniu, ma być częściowa desorpcja tego pierwiastka z uwodnionych koloidalnych tlenków żelaza.

MIEDŹ

Miedź w skorupie ziemskiej jest silnie rozproszona, a zawartość jej jest na ogół dość niska i waha się w granicach $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ %. Może ona jednak występować również w większych skupiskach, jak tego dowodzą eksploatowane złoża.

W minerałach pierwotnych, głównie w siarczkach, przewagę mają kationy miedzi jednowartościowej, a we wtórnych minerałach tlenowych zdecydowanie przeważa miedź dwuwartościowa.

Pod wpływem wjercenia pierwotne siarczkowe minerały miedzi utleniają się na siarczany i po przejściu w stan rozpuszczalny wędrują w skałach macierzystych i w glebach. Spotykając w tej wędrowce różne aniony albo też wchodząc w reakcje z różnymi związkami wytrącają się one jako tlenki, węglany, fosforany, krzemiany itd. [19]. Przenoszenie i ługowanie rozpuszczalnych związków miedziowych jest hamowane przez koloidy mineralne i organiczne, które wykazują silne właściwości sorpcyjne w stosunku do kationów miedzi.

Przy tworzeniu się gleb biosfera decyduje o biologicznej koncentracji miedzi w wierzchnich warstwach glebowych. W wyniku mineralizacji związków organicznych, nagromadzonych w wierzchnich warstwach gleb, uwalniane z nich kationy miedzi są, między innymi, sorbowane zarówno

wymiennie, jak i chemicznie przez wtórne minerały ilaste oraz przez związki humusowe. Sorpcja chemiczna miedzi przez związki humusowe, jak to stwierdziło wielu badaczy, a z polskich A. Maksimow [6, 7] i A. Musierowicz [10, 15], może być bardzo duża i dlatego też gleby silnie próchniczne (np. czarnoziemy) i gleby torfowe, pomimo nawet ogólnie znacznej zawartości miedzi, mogą wykazywać niedobór związków miedzi przyswajalnych dla roślin.

Jak to wykazali A. Maksimow i jego współpracownicy [4, 7], zdolność sorpcyjna gleb torfowych w stosunku do miedzi zależy od stopnia humifikacji torfu i wzrasta w miarę jej postępu.

Zawartość miedzi w glebach globu ziemskiego waha się w bardzo szerokich granicach i wynosi (w mg Cu ogóln./kg s.m.):

1. w glebach ZSRR [7] — 3—140,
 - a) bielcowych — 3—32,
 - b) czarnoziemach — 35—60,
 - c) czerwonoziemach — 123—140,
 - d) torfowych — 3—60,
2. w różnych glebach mineralnych USA [7] — 8—57 (111)¹,
3. w różnych glebach mineralnych Rumunii [3] — 10—20,
4. w różnych glebach Polski — 1—100:
 - a) torfowych [3, 5] — 7,9—99,5,
 - b) torfowych zmurszałych [4] — 1—100 (najczęściej 10—30),
 - c) łąkowych mineralnych brunatnych i w madach [3, 5] — 4,3—41,2,
 - d) rędzinach [5] — 7,7—8,6.

Należy zaznaczyć, że zawartość miedzi może być nawet kilkakrotnie większa w glebach położonych w pobliżu jej rud.

Według badaczy radzieckich warstwy dolne czarnoziemów, gleb silnie zbielicowanych oraz gleb torfowych zawierają znacznie mniej miedzi niż warstwy wierzchnie.

Przyswajalność miedzi przez rośliny zależy w dużym stopniu od odczynu gleb. Steenbjerg [5] ustalił, że miedź jest najłatwiej pobierana przez rośliny w granicach pH 5,5—6,5, Ostrowska ja [5] stwierdziła, że na glebach torfowych wapiennych i wapienno-żelazistych miedź tworzy bardzo trwałe kompleksowe połączenia ze związkami organicznymi i jest wtedy najczęściej bardzo trudno dostępna dla roślin, natomiast na kwaśnych glebach torfowych jest stosunkowo łatwo dostępna. Boischot i Quillon [5] również ustalili, że z gleb wapiennych miedź jest znacznie słabiej pobierana przez rośliny niż z gleb bezwapiennych.

¹ W niektórych glebach wytworzonych z granitów i gnejsów.

Zdaniem wielu badaczy rośliny odczuwają brak miedzi na glebach mineralnych zawierających 1,5—8, a na glebach torfowych 10—20 (a nawet i więcej) mg Cu ogóln./kg s.m. Gleby zawierające 2 mg Cu/kg s.m., oznaczone metodą *Aspergillus niger*, mają być zasobne w dostatecznym stopniu w ten pierwiastek [18].

KOBALT

Kobalt należy do pierwiastków silnie rozproszonych zarówno w skałach, jak i w glebach. Średnia zawartość kobaltu w skorupie ziemskiej wynosi według Malugi [7] około $1,1 \cdot 10^{-3}$ %, z tym, że skały zasadowe glinokrzemianowe zawierają około $3,2 \cdot 10^{-2}$ %, a skały kwaśne około $4 \cdot 10^{-4}$ % tego pierwiastka.

Przy wietrzeniu skał kobalt zachowuje się podobnie jak żelazo i mangan utleniając się częściowo do jonu trójwartościowego. Ze zwietrzelin i gleb kobalt jest w pewnym stopniu wymywany w postaci związków łatwo rozpuszczalnych oraz w postaci koloidalnej, a następnie osadza się pod postacią mieszanych żeli Co_2O_3 i Co_3O_4 o niestałym składzie wraz z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu. Stąd też zrozumiałą jest rzeczą, że zawartość w glebach związków kobaltu rozpuszczalnych i „ruchliwych” zależy w dużym stopniu od opadów. Zawartość rozpuszczalnych, a co za tym idzie, przyswajalnych dla roślin związków kobaltu zmniejsza się nieco w miarę wzrostu wartości *pH* w glebach.

Rozmieszczenie kobaltu w glebach jest wynikiem procesu glebotwórczego. Odgrywają tu również rolę i rośliny, szczególnie te, które posiadają bardzo rozwinięty system korzeniowy. Czerpią one kobalt z głębszych warstw gleb, a często i ze skał macierzystych. Kobalt nagromadzony w resztkach roślinnych, po ich mineralizacji akumuluje się w wierzchnich poziomach gleb. Stąd też wierzchnie warstwy gleb są zwykle zasobniejsze w kobalt od warstw głębszych.

O zawartości tego pierwiastka w glebach decyduje w dużym stopniu skała macierzysta. Gleby wytworzone z zasadowych skał magmowych zawierają zwykle najwięcej kobaltu. W mniejszych ilościach występuje kobalt w glebach powstałych z utworów granitowych, piaskowcowych, wapiennych oraz torfowych.

Prócz skał macierzystych o występowaniu kobaltu w glebach decyduje także w znacznym stopniu skład mechaniczny i mineralogiczny tych gleb. Wszystkie gleby piaskowe zawierają stosunkowo małe ilości kobaltu, przy czym w miarę zwiększania się w nich frakcji najdrobniejszych, ilość kobaltu wzrasta. W glebach kobalt wchodzi w skład różnych minerałów, również glinokrzemianów, a poza tym występuje pod postacią kobaltu za-

sorbowanego wymiennie na powierzchni różnych koloidów glebowych. Kobalt może być sorbowany w formie jednowartościowego jonu wodorotlenowego CoOH^+ oraz dwuwartościowego jonu kobaltowego. Wszystkie wtórne minerały ilaste w glebach odznaczają się dużą zdolnością sorpcyjną w stosunku do kobaltu. Poza sorpcją wymienną kobalt podlega także sorpcji chemicznej (chemisorpcja), o której decydują w dużym stopniu oprócz koloidów mineralnych związki próchniczne, tworząc różne przeważnie trudno rozpuszczalne i trudno lub bardzo trudno przyswajalne dla roślin związki chemiczne.

Poza omawianymi rodzajami sorpcji, kobalt podlega jeszcze sorpcji biologicznej.

Na ogół można stwierdzić, że kobalt występuje w glebach głównie w formie trudno przyswajalnej dla roślin. Nieprzyswajalność kobaltu może wzrastać w wyniku przesuszenia gleb, ponieważ potęguje ono wiązanie tego pierwiastka przez koloidy glebowe.

Obecnie ustalone są przez niektórych badaczy przybliżone normy, które wskazują, czy gleby zawierają dostateczne ilości kobaltu niezbędnego dla wyprodukowania zdrowej paszy dla zwierząt. S t e w a r d [6] ustalił, że gleby, z których pochodziła pasza wywołująca chorobę u owiec, nigdy nie zawierały kobaltu ogólnego ponad 5 mg/kg s.m. Zdaniem P e i w e [6, 7, 15] rośliny zebrane z gleb, w których ilość kobaltu rozpuszczalnego w 10% HCl wynosi 2—2,5 mg/kg s.m., zawierają niezbędne dla normalnego rozwoju zwierząt ilości tego mikroelementu. Według badaczy holenderskich [18] rośliny są wtedy zabezpieczone w kobalt, kiedy rosną na glebach zawierających 0,3 mg Co rozpuszczalnego w kwasie octowym/kg s.m.

Zawartość kobaltu ogólnego w glebach globu ziemskiego waha się w bardzo szerokich granicach i wynosi (w mg/kg s.m.):

1. w glebach nowozelandzkich [7] — 0,30—40,
2. w glebach hawajskich [7] — 5,0—156,
3. w glebach ZSRR² [7] — 0,4—75 (200—360),
 - a) darniowo-bielicowych — 0,40—0,83,
 - b) torfowo-glejowych — 2,87,
 - c) bielicowych różnych — 8,55—13,0,
 - d) czarnoziemach — 8—11,
 - e) kasztanowych brunatnych i czerwonych — 10—15,
 - f) darniowo-błotnych z konkrecjami rud żelaza — 75,

² Jak widać, w glebach ZSRR najmniejsze ilości kobaltu zawierają gleby darniowo-bielicowe i gleby torfowo-glejowe (0,40—2,87), a największe — gleby kasztanowe ural-skie, znajdujące się w pobliżu rud niklowych (200—360).

4. w glebach nadmorskich Łotewskiej SRR [7] — 0,4—4,0 mg Co rozp. w 10% HCl/kg s.m.³,
5. w różnych glebach pastwisk ZSRR, USA, Anglii, Islandii, Nowej Zelandii i Australii [7]:
 - a) ubogich w kobalt — 0,1—4,8,
 - b) zasobnych w kobalt — 2,5—20,
6. w glebach torfowych szwedzkich i irlandzkich [5] — 0,2 — 3,82,
7. w glebach Polski — 0,1—28,5:
 - a) łąkowych i pastwiskowych:
 - torfowych [4, 5] — 1,5—2,7 lub 0,1—3,2,
 - torfowo-murszowych [4] — ślady — 1,
 - madach ciężkich i średnich [2, 5] — 7,1—11,2,
 - brunatnych gliniastych wietrzeniowych [1, 2] — 8,2—28,5,
 - rędzinach mieszanych [1, 2] — 20,5—21,9,
 - b) bielcowych piaskowych [5] — 0,8—8,5,
 - c) w glebach bielcowych i brunatnych wytworzonych z piaskowców sylurskich i retycko-triasowych [1] brak kobaltu.

Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań i normach Stewarda [6] można stwierdzić, że gleby mineralne dotychczas zbadanych łąk i pastwisk niektórych terenów górskich Polski zawierają dostateczne ilości kobaltu. Natomiast może wystąpić lokalnie niedobór kobaltu w paszach pochodzących z łąk i pastwisk naszych gleb torfowych względnie mułowo-torfowych.

CYNK

Ogólną zawartość cynku w skorupie ziemskiej ocenia się w przybliżeniu na 0,003%. Stosunkowo znaczne ilości cynku znajdujemy również w wodzie. Zawartość cynku ogólnego w glebach waha się w bardzo szerokich granicach [4, 5, 7] i wynosi 13—327,3 mg/kg s.m.

W glebach USA [7] wynosi ona w mg/kg s.m. — 13—327,3:

- a) zasadowych — 20,2—327,3,
- b) kwaśnych (pH — 4,3—6) — 22,2—147,9;

W glebach Polski [4, 5] — 50—218:

- a) torfowych — 50—56,
- b) mineralnych — do 218.

W glebach występujących w rejonach cynkonośnych zawartość cynku może być nawet kilkakrotnie większa od normalnej zawartości tego pierwiastka w glebach.

³ Z gleb nadmorskich Łotewskiej SSR szczególnie małe ilości kobaltu zawierają gleby zabagnione i gleby darniowo-bielcowe piaskowe (0,4—1,30).

Z danych Alben a i Boods a [7] wynika, że ogólna zawartość cynku w glebach zasadowych jest znacznie wyższa niż w glebach kwaśnych. Thorn i współpracownicy [7] stwierdzili jednak, że zawartość cynku rozpuszczalnego, obliczona w procentach ogólnej zawartości cynku, jest zarówno w glebach zasadowych, jak i kwaśnych zbliżona i waha się w przybliżeniu w granicach 3—8%. Hilbard [7] znalazł w glebach Kalifornii 1—5 mg cynku rozpuszczalnego w wodzie na kg. s.m.

Właściwości sorpcyjne gleb przeciwdziałają w dużym stopniu wymywaniu łatwo rozpuszczalnych związków cynku.

W glebach leśnych według Thorna cynk magazynuje się przede wszystkim w ściółce i w warstwach akumulacyjnych, a ilość tego pierwiastka maleje wraz z głębokością.

Cynk zasorbowany przez koloidy glebowe jest w większym lub mniejszym stopniu dostępny dla roślin, ale jego część może z czasem przechodzić w formę niewymienną, a więc w formę trudno albo nawet bardzo trudno przyswajalną dla roślin.

W większości gleb cynk występuje w dostatecznej ilości, niezbędnej dla normalnego rozwoju roślin; niemniej jednak mamy również gleby, w których może się zaznaczyć niedobór tego pierwiastka.

E. J. Russell [17] podkreśla, że w Europie dotychczas nie stwierdzono u roślin uprawnych objawów niedoboru cynku. Jednakże obserwacje W. A. Roacha [17] nad reakcją na cynk licznych roślin uprawnych na niektórych glebach błotnych Kentu pozwalają przypuszczać, że rola tego pierwiastka wydaje się być niedoceniana. Poza tym należy wziąć pod uwagę, że zdolność roślin do pobierania cynku z gleby może również zależeć od wielkości systemu korzeniowego. Stąd też w niektórych glebach, gdzie system korzeniowy np. drzew nie znajduje odpowiednich warunków dla swojego rozwoju, może się zaznaczyć niedobór cynku.

Stwierdzono, że na ogół rośliny łatwiej pobierają cynk z gleb kwaśnych niż z gleb zasadowych.

BOR

Bor występuje w różnych związkach w stanie zarówno krystalicznym, jak i bezpostaciowym, w skałach, glebach, roślinach i wodach.

Bor jest typowym niemetalem, dającym zwykle anion BO_3^{3-} , ale w skałach głębinowych występuje on jako inny anion, mogący w strukturach krzemianowych zastępować częściowo anion SiO_4^{4-} [19]. W magmach występowanie boru jest według K. Smulikowskiego [19] związane z krystalizacją resztkową, przy czym powstają borokrzemiany i boroglinokrzemiany, jak np. turmalin, aksynit, datolit, a rzadko borany.

Bor w skałach magmowych występuje w bardzo małych ilościach (bazyty zawierają około 0,0001%, a granity około 0,0003% boru). Skały osadowe, zwietrzliny i gleby są w porównaniu do skał magmowych zasobniejsze w ten mikroelement. Duże ilości boru mają zawierać skały serpentynowe. Skały krzemianowe i węglanowe są często pozbawione boru [7].

Minerały zawierające bor wietrzejąc uwalniają połączenia borowe, które są tylko częściowo ługowane z gleb, a głównie unieruchamiane z powrotem na drodze reakcji chemicznych, biologicznych i sorpcyjnych.

Do sorpcji rozpuszczalnych związków boru, potęgowanej w okresach suszy, przyczyniają się zarówno minerały ilaste, jak i związki organiczne. Te ostatnie tworzą z borem różne połączenia kompleksowe. Koloidalne związki glebowe z zasorbowanymi boranami ulegają powolnej hydrolizie, a uwalniane borany przechodzą do roztworów glebowych.

W literaturze fachowej brak dotychczas dokładnych danych, które wskazywałyby, pod postacią jakich związków występuje bor w glebach. Bor spotykany w glebach pochodzi z minerałów wchodzących w skład skał macierzystych, a również ze zmineralizowanych związków organicznych. Poza tym bor dostaje się do gleb z pewnymi nawozami oraz przy sztucznych nawadnianiach, a w pewnych przypadkach również z opadami atmosferycznymi.

Bor występuje również w bardzo małych ilościach w roztworach glebowych w postaci boranów, które w większych koncentracjach są toksyczne dla roślin. Stąd też woda zawierająca ponad dwie części boru na milion części wody jest już według E. J. Russela [17] nieprzydatna dla celów irygacyjnych.

Przejęcie w glebach rozpuszczalnych związków boru w związki nierozpuszczalne jest uwarunkowane:

- powstawaniem trudno rozpuszczalnych związków boru i ich wytrącaniem,
- sorpcją związków boru,
- pobieraniem rozpuszczalnych związków boru przez organizmy glebowe.

Ubytek boru z gleb powodowany jest przez procesy ługowania oraz przez rośliny, które pobierają rocznie 30—500 g B z 1 ha.

Zagadnienie strat boru spowodowanych przez ługowanie jest różnie naświetlane. Jedni badacze stwierdzają, że wymywanie boru z gleb może być nawet dość znaczne, inni natomiast uważają, że to ługowanie w warunkach naturalnych nie jest duże. Można jednak przyjąć, że proces ługowania boru zaznacza się stosunkowo najsilniej w glebach lekkich kwaśnych, a więc w glebach charakteryzujących się małą pojemnością wodną oraz dużą przepuszczalnością [8].

Zawartość boru w glebach

Zawartość boru ogólnego w glebach

Z oznaczeń boru ogólnego, dokonanych przez licznych badaczy [7], wynika, że zawartość tego pierwiastka może się wahać od 1 do 100 mg B/kg s.m. W wyjątkowych tylko przypadkach w glebach pustynnych zasolonych zawartość boru ogólnego w 1 kg gleby może przekraczać 100 mg. I tak np. znaleziono mg B ogóln./kg s.m.:

1. w glebach zachodniej USRR [9] — 2,3—33,1⁴,
 - a) mineralnych — 2,3—13,
 - b) torfowych i mułowo-torfowych — 5,5—33,1,
2. w glebach Polski — 0,1—73,
 - a) różnych mineralnych [22] — 0,1—14 lub 1—73⁵,
 - b) torfowych [4, 5, 6, 7] — 7,5—25.

Z przeprowadzonych badań wynika, że rozmieszczenie boru w różnych typach, gatunkach i rodzajach gleb Polski i w poszczególnych poziomach genetycznych kształtuje się różnie. Najmniejsze ilości boru ogólnego znaleziono w glebach bielicowych, szczególnie w tych, które wytworzyły się z piasków.

Zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie

Z ogólnego zapasu boru glebowego tylko część znajduje się w postaci rozpuszczalnej w wodzie, ale właśnie ta część zasługuje na szczególną uwagę, bo od niej zależy zaopatrzenie roślin.

Berger [8] przyjmuje, że przeciętna zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie w glebach klimatu wilgotnego mieści się w granicach 0,1—2,5 mg B/kg s.m.

Zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie w glebach nie zasolonych wynosi — według danych niemieckich — przeważnie mniej niż 1 mg B/kg s.m. Zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie w poszczególnych poziomach gleb w zależności od typu gleb i skały macierzystej, z której wytwarzają się gleby, może być różna.

Tablica 1 przedstawia zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie w ważniejszych glebach Polski (według A. Musierowicza i współautorów [9, 14] oraz C. Święcickiego⁶).

⁴ Bor rozpuszczalny w stężonym H₂SO₄.

⁵ Nie opublikowane badania C. Święcickiego, który oznaczał bor ze stepów. (Na terenach górskich znaleziono 7—73 mg B ogóln., a na nizinach 1—56 mg).

⁶ Wyniki nie opublikowane.

T a b l i c a 1

Zawartość boru w glebach terenów wyżynnych i nizinnych Polski

Boron content in Polish upland and lowland field soils

Nazwa gleby Soil type	B rozpuszczalny w wodzie mg/kg s.m. Watersoluble boron in mg/kg d.m.	
	warstwy wierzchnie upper layers	warstwy głębsze lower layers
Rędziny Rendzina soils	0,18-0,68	0,06-0,41
Gleby biellicowe wytworzone z piasków Podsolc soils from sands	0,03-0,36	0,00-0,26
Gleby biellicowe wytworzone z gliny zwałowej Podsolc soils from boulder loams	0,16-0,40	0,03-0,32
Gleby biellicowe wytworzone z utworów pyłowych Podsolc soils from fine sand sediments of water origin	0,32-0,62	0,00-0,24
Gleby brunatno wytworzone z gliny zwałowej Brown soils from boulder loams	0,25-0,61	0,10-0,83
Czarne ziemie wytworzone z gliny zwałowej Black earths from boulder loams	0,22-0,98	0,10-0,56
Mady Alluvial soils	0,10-0,32	0,00-0,26
Gleby mułowo-bagiennie i torfowe Alluvial and diluvial silty bog and peat soils	0,10-0,79	0,00-0,20

Dotychczasowe wyniki badań polskich wskazują na dużą rozpiętość zawartości boru rozpuszczalnego w wodzie w zależności od typu, rodzaju i gatunku gleby. Na ogół potwierdza się reguła, że głębsze warstwy gleb zawierają mniejsze ilości boru rozpuszczalnego w wodzie niż warstwy akumulacyjno-próchniczne. W wierzchnich warstwach gleb najmniejszą ilość boru rozpuszczalnego w wodzie znaleziono w glebach biellicowych, wytworzonych z piasków i z gliny zwałowej oraz w madach, a największe w czarnych ziemiach. Zbadane gleby biellicowe wytworzone z utworów pyłowych, gleby brunatne, rędziny oraz gleby mułowo-bagiennie i torfowe, zawierały zbliżone, ale mniejsze niż czarne ziemie ilości boru rozpuszczalnego w wodzie. Z gleb biellicowych piaskowych najbardziej ubogimi w bor, rozpuszczalny w wodzie okazały się gleby biellicowe wytworzone z piasków wodnolodowcowych.

Bor dostępny dla roślin

Ilość boru dostępnego dla roślin nawet w tej samej glebie nie jest wielkością stałą, gdyż pomiędzy borem rozpuszczalnym w wodzie, a więc borem najłatwiej przyswajalnym, a borem fazy stałej, w szczególności borem zasorbowanym, trudno rozpuszczalnym, istnieje równowaga niestała zależna od wielu czynników.

Do czynników wywierających wpływ na stopień dostępności dla roślin boru zawartego w glebach między innymi należą:

- a) odczyn i zawartość wapnia w glebach.

Wyniki badań przemawiają raczej za tym, że na przechodzenie rozpuszczalnych związków boru w związki trudno rozpuszczalne ma większy wpływ zmiana odczynu gleby i pojawienie się jonów OH, które łącząc się z borem tworzą związki bardzo słabo dostępne dla roślin, aniżeli zmiana koncentracji jonów Ca. Należy jednak podkreślić, że dla normalnego rozwoju roślin niezbędny jest również pewien określony stosunek Ca : B. W warunkach reakcji alkalicznej zwiększa się zapotrzebowanie roślin w stosunku do boru nie tylko w związku z jego sorpcją, ale również wskutek dużej ilości jonów Ca w roztworach glebowych, a więc nieodpowiedniego stosunku Ca : B. Tym się tłumaczy częsty niedobór boru w glebach alkalicznych i w glebach kwaśnych świeżo silnie zwapnowanych.

b) zawartość próchnicy w glebach.

W glebach mineralnych niealkalicznych, o zbliżonej wartości pH istnieje pewna korelacja między zawartością boru, a więc również boru rozpuszczalnego w wodzie, a zawartością próchnicy. Większą zawartość tego pierwiastka można spotkać w glebach zasobnych w próchnicę. Stąd też w różnych typach gleb stwierdzono niższą zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie w ich warstwach głębszych, a wyższą w warstwach akumulacyjno-próchnicznych. Przy tej samej zawartości w glebach związków próchnicznych zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie obniża się w miarę wzrostu wartości pH , szczególnie jeżeli ta wartość jest wyższa od 7.

Według Philipsona [8] zasobność gleb próchnicznych w bor może być między innymi tłumaczona obecnością w próchnicy dużej ilości grup hydroksylowych, przez które mogą się tworzyć z jonami boranowymi związki kompleksowe. Te związki kompleksowe w glebach o pH 7, podlegając powolnej hydrolizie i działaniu mikroorganizmów, oddają stopniowo zawarte w nich borany do roztworów glebowych. Tylko w obecności większej ilości jonów wapniowych bor związany z próchnicą staje się trudno rozpuszczalny w wodzie.

Silne przesuszenie gleb wpływa na unieruchomienie w nich rozpuszczalnych związków boru.

Zawartość w glebach boru rozpuszczalnego w wodzie
a) potrzeba nawożenia borem

Stinson [8] przyjmuje jako zawartość graniczną boru przy uprawie lucerny: dla gleb cięższych 0,5, dla gleb lżejszych 0,3 mg B rozpuszczalnego w wodzie na kg s.m.

Według Scheffera i Schachtsschabela [18] rośliny o dużych wymaganiach w stosunku do boru są dostatecznie zaopatrzone w ten

mikroelement, o ile zawierają: na glebach lekkich — 0,3, na glebach ciężkich 0,6 mg B rozpuszczalnego w gorącej wodzie na kg s.m.

Jeżeli oprzemy się na normach Scheffera i Schachtsschabela, to można oczekiwać, że część polskich gleb powinna reagować na nawożenie borem, szczególnie przy uprawie roślin o dużych wymaganiach w stosunku do tego mikroelementu.

MANGAN

Mangan przedstawia w świecie mineralnym wielkie bogactwo form, dając bardzo liczne minerały, głównie tlenki, krzemiany i fosforany. Mangan występuje prawie we wszystkich typach skał ogniowych w postaci drobnej izomorficznej domieszki jako składnik drugorzędny, chemiczny. Nie wytwarza on jednak w tych skałach własnych minerałów. Ma to dopiero miejsce w krystalizacjach reszkowych, a więc w niektórych pegmatytach i pneumatolitach.

W strefie wietrzeniowej zachodzi wyraźny, ale niecałkowity rozdział geochemiczny żelaza od manganu i koncentracja tego ostatniego.

W skałach osadowych mangan jest obecny w stosunkowo małych ilościach (około 0,05%), przeważnie mniejszych, niż w skałach magmowych. Należą tu między innymi charakterystyczne utwory tzw. dendryty, subtelne infiltraty w szczelinach i w pęknięciach różnych skał osadowych, zwłaszcza margli i wapieni, złożone głównie z piroluzytu MnO_2 [7, 14, 19].

Pierwotne minerały zawierające mangan ulegają pod wpływem wietrzenia i działania biosfery daleko idącym zmianom i dają układy związków manganu o naturze krystalicznej lub koloidalnej, skłonne do tworzenia w wodzie zawiesin, roztworów koloidalnych, a w pewnym nieznacznym stopniu i roztworów rzeczywistych. Te układy związków manganu w glebach znajdują się w stanie chwiejnej równowagi, w których część manganu cechuje silna tendencja wejścia do kompleksu sorpcyjnego gleb w postaci kationów wymiennych.

Mangan w glebach występuje więc pod postacią tlenków, wodorotlenków, fosforanów, węglanów, krzemianów, glinokrzemianów itd. oraz w kompleksie sorpcyjnym gleb jako mangan wymienny. Należy tu zaznaczyć, że wodorotlenek manganu $Mn(OH)_2$, jako związek wykazujący ładunek ujemny, sorbuje wymiennie różne kationy [7, 13, 14, 19].

Mangan w glebach występuje przede wszystkim pod postacią związków manganu dwu- i czterowartościowego, często łącznie ze związkami żelaza, glinu, krzemu itd. Związki manganu trójwartościowego są w warunkach glebowych nietrwałe. To samo można powiedzieć i o związkach manganu sześć- oraz siedmiowartościowego, które w glebach ulegają

szybko redukcji i przechodzą, w zależności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (tzw. potencjału redoks- E_n) w związki manganu dwu- lub czterowartościowego.

W pewnych glebach, a w szczególności w niektórych glebach bielicych oraz w czarnych ziemiach, mangan spotykamy często w postaci żelazisto manganowych konkrecji, które tworzą się zarówno w wyniku procesów biologicznych, jak i fizyko-chemicznych. Jest rzeczą oczywistą, że gleby, w których występują konkrecje żelazisto manganowe, mogą zawierać znaczne, a nawet bardzo znaczne ilości manganu.

Zawartość manganu ogólnego w glebach

Zawartość manganu ogólnego w glebach globu ziemskiego waha się — w zależności od typu, gatunku i rodzaju gleby — od 5 do 5000 mg Mn ogóln./kg s.m. [6, 7]. Gleby, w których występują konkrecje manganowe mogą zawierać nawet znaczne ilości tego mikroelementu.

Dane dotyczące ilości manganu ogólnego w ważniejszych glebach Polski są zestawione w tabl. 2. Dane te nie uwzględniają zawartości manganu ogólnego w glebach karpaccich terenów fliszowych [17a]. Można z niej wyprowadzić następujące wnioski:

1. Zawartość manganu ogólnego w wierzchnich warstwach zbadanych gleb Polski wynosi 0—7750 mg Mn ogóln./kg s.m. Największe ilości tego pierwiastka znaleziono w niektórych łąkach dewońskich i madach, a następnie w niektórych glebach powstałych z łupków gotlandzkich. Najmniejsze ilości manganu ogólnego stwierdzono w niektórych glebach torfowych sfagnowych, bielicych piaskowych, piaskowcowych i łąkach.

2. Największe wahania w zawartości manganu ogólnego wykazały warstwy wierzchnie niektórych gleb wytworzonych z piaskowców i łącz, a następnie niektórych gleb mułowo-bagiennych i czarnych ziem.

3. Wierzchnie warstwy zbadanych gleb (tabl. 2), z wyjątkiem części gleb bielicych piaskowych, bielicych i brunatnych, wytworzonych z glin i ilów, części mad i łącz, są na ogół, w porównaniu z ich warstwami głębszymi, zasobniejsze w mangan ogólny.

4. Głębsze warstwy dotychczas zbadanych gleb zawierają 0—4200 mg Mn ogóln./kg s.m.

Największe wahania w zawartości manganu ogólnego wykazały warstwy głębsze niektórych łącz i gleb powstałych z piaskowców, a następnie niektórych mad i gleb bielicych piaskowych luźnych i słabo gliniastych.

Zawartość Mn ogólnego w glebach polskich
Total Mn content in Polish soils

Tereny Niziny Mazowiecko-Podlaskiej i Wielkopolsko-Kujawskiej
Terrains of the Mazovia-Podlasie and Great Poland-Kujawy Lowland

Nazwa gleby Soil type	Mn ogólny w mg/kg s.m. Total Mn in mg/kg d.m.	
	warstwy wierzchnie upper layers	warstwy głębsze lower layers
Gleby bielcowe piaszkowe luźne i słabogliniaste [11-16] Podsolíc loose sand and slightly loamy soils	85-270	10-232,3
Gleby bielcowe piaszkowe gliniaste [13-16] Podsolíc loamy sand soils	60-440	40-350 (2000) ^x
Gleby bielcowe piaszkowe słabogliniaste i gliniaste leśne [16] Podsolíc slightly loamy sand and loamy forest soils	13-150,7	10-147,7
Gleby bielcowe wytworzone z glin [11-16] Podsolíc soils from loams	68-460	30-595
Gleby bielcowe wytworzone z utworów pyłowych [12-16] Podsolíc soils from dust sediments	111,1-450	65,6-391,6
Gleby bielcowe wytworzone z utworów lessowych ^x [11-12] Podsolíc soils from loess sediments	200-650	200
Gleby brunatne wytworzone z glin i iłów [11-16] Brown soils from loams and clays	142,1-300	172-523,3
Czarne ziemie [11-16] Black earths	105-2200	65-1490
Czarnoziemy zdegradowane ^x [11-12] Degraded chernozems	119-540	180-225
Mady ^{xxx} [11-15] Alluvial soils	279,1-4000	65-4200
Rędziny kredowe mieszane [16] Mixed cretác. rendzinas	285-550	180-320
Rędziny jurajskie [16] Jurassic rendzinas	100-850	200-660
Rędziny węglanowe różne [12] Various carbon. rendzinas	150-1475	105-1900
Rędziny węglanowe permaskie, triasowe, górnokredowe, górnourajskie i trzeciorzędowe ^{xxxx} [20] Permian, Triassic, Upper Chalk, Upper Jur. and Tertiary carbon. rendzinas	50-1250	61.-1000
Rędziny dewońskie ^{xxxx} [20] Devonian rendzinas	66-7750	61.-3750
Rędziny trzeciorzędowe gipsowe ^{xxxx} [20] Tertiary gyps. rendzinas	150-925	70-288
Gleby powstałe z piaskowców kwarcytowych (kambr), z piaskowców triasowych dolnych i z żupków gotlandzkich ^{xxxx} [20] Soils from quartzites (Cambr.), Lower Triassic sandstones and Gotland shales	139-3125	25-1787
Gleby powstałe z piaskowców dewońskich, z piaskowców, żupków i sferogazów kambru oraz z piaskowców kredy środkowej ^{xxxx} [20] Soils from Devonian sandstones, from Cambr. sandstones, shales and graywacke and of Middle Chalk sandstones	0-700	0-165
Gleby mułowo-bagiennie [14,16] Silty bog soils	96-2924	n.o.
Gleby torfowe niskie [12,14,16] Lowmoor soils	100-768	n.o.
Gleby torfowe różne, bez sfagnowych [7] Various peat soils (except sphagnum bogs)		100-327
Gleby torfowe zmruszone [4] "Mursch" solis (peat soils)		50-500
Gleby torfowe sfagnowe [7,13,14] Sphagnum peat bog soils		50-120

^x Gleby z innych terenów Polski - Soils from other Polish territories.

^{xx} Konkrecje manganu - Manganese concretion.

^{xxx} Gleby częściowo z innych terenów Polski - Part of the soils from other Polish territories.

^{xxxx} Wojew. kielockie - Kielce voivodeship.

Zawartość manganu wymiennego w ważniejszych glebach Polski

Z wyników badań zestawionych w tabl. 3, dotyczących zawartości manganu wymiennego w glebach Polski, można wyciągnąć następujące wnioski (dane te nie uwzględniają zawartości manganu ogólnego w glebach karpackich terenów fliszowych [17a]):

T a b l i c a 3

Zawartość Mn wymiennego w glebach polskich
Exchangeable Mn content in Polish soils

Nazwa gleby Soil type	Mn wymienny ^x w mg/kg s.m. Exchangeable Mn in mg/kg d.m.		Zawartość Mn wymiennego w stosunku do Mn ogólnego Ratio exch. Mn to total Mn content %
	warstwy wierzchnie upper layers	warstwy głębsze lower layers	
Czarnoziemy zdegradowane [12,15] Degraded chernozems	59-80(14,8-29,6)	7-26(3,9-11,1)	3,9-29,6
Czarne ziemie [12,14,15,16a] Black earths	12,1-72(10-25)	2-20(1,1-13,3)	1,1-25,0
Gleba biellicowa lessowa [12,15] Podsolcic loess soil	62(20,6)	10,6-14,4(5,3-7,2)	5,3-20,6
Mady [12,14,15,16a] Alluvial soils	16,7-52(3,1-9,5)	4,5-12(0,2-4)	0,2-9,5
Gleby biellicowe piaskowe gliniaste [12,14,15,16a] Podsolcic loamy sand soils	36-50(11,5-14,4)	2,5-10(3-5)	3-14,4
Gleby biellicowe pyłowe [12,14,15,16a] Fine sand podsolcic soils /over 40% 0,1-0,02 mm/	20-47,5(5,6-15)	śl.-12(śl.-7,8) tr.	śl.-15,0 tr.
Gleby biellicowe wytworzone z glin zważowych [12,14,15,16a] Podsolcic soils from boulder loams	17,1-36,0(4,5-18)	2,5-25(2,3-10,3)	2,3-18
Rędziny węglanowe [12,15] Carbonate rendzinas	2-30(0,8-16,6)	0,8-5,2(0,3-3,6)	0,3-16,6
Rędzina siarczanowa Sulphate rendzina	21,2(1,3)	20(1,2)	1,2-1,3
Gleby biellicowe piaskowe szabo-gliniaste [12,14,15,16a] Podsolcic slightly loamy sand soils	6-9(2,3-22,3)	3,4-4,0(1,6-8,8)	1,6-22,3
Torf niski [12,15] Lowmoor soil		10(5,5)	5,5
Torf wysoki [12,15] Highmoor soil		8(40)	40

Uwaga: Cyfry w nawiasach () oznaczają procentową zawartość Mn wymiennego w stosunku do Mn ogólnego.

Note: Figures in parenthesis indicate percent. ratio of exchangeable Mn to total Mn content.

^x Chodzi właściwie o mangan rozpuszczalny w wodzie i mangan wymienny.

Properly: watersoluble and exchangeable manganese.

1. Zawartość manganu wymiennego w glebach naszego kraju wynosi w ich warstwach wierzchnich — 2—80, a w warstwach głębszych od śladów do 26 mg/kg s.m. Stanowi ona od śladów do 40% zawartości manganu ogólnego.

2. Największe ilości manganu wymiennego w warstwach wierzchnich zawierają czarnoziemy, część czarnych ziem i gleb biellicowo-lessowych, a następnie wierzchnie warstwy niektórych mad, gleb biellicowych pias-

kowych gliniastych i gleb bielcowych pyłowych. Najmniejsze ilości tego pierwiastka występują w wierzchnich warstwach niektórych rędzin, gleb bielcowych piaszkowych słabogliniastych oraz torfów.

Największe wahania w zawartości manganu wymiennego w wierzchnich warstwach zbadanych gleb występują w rędzinach i czarnych ziemiach, a najmniejsze w czarnoziemach i glebach bielcowych.

Największą procentową zawartość manganu wymiennego w stosunku do manganu ogólnego wykazują torf wysoki, niektóre czarnoziemy i czarne ziemie, a najmniej niektóre rędziny węglanowe, rędzina siarczanowa, niektóre mady oraz niektóre gleby bielcowe pyłowe i wytworzone z gliny zwałowej.

3. Zawartość manganu wymiennego w głębszych warstwach zbadanych gleb jest mniejsza niż w ich warstwach akumulacyjnych. Największą ilość tego pierwiastka stwierdzono w głębszych warstwach niektórych czarnoziemów, gleb bielcowych wytworzonych z glin zwałowych, czarnych ziem i rędziny siarczanowej, a najmniejszą w niektórych glebach bielcowych pyłowych, rędzinach reglanowych oraz w niektórych czarnych ziemiach.

Największe wahania w zawartości manganu wymiennego w głębszych warstwach zbadanych gleb stwierdzono w czarnych ziemiach oraz w glebach bielcowych pyłowych i wytworzonych z gliny zwałowej, a najmniejsze w glebach bielcowych piaszkowych słabo gliniastych.

Najmniejszą procentową zawartość manganu wymiennego w stosunku do manganu ogólnego wykazują głębsze warstwy niektórych rędzin węglanowych i mad, a największą niektóre głębsze warstwy czarnych ziem i czarnoziemów.

Mangan dostępny dla roślin i potrzeba nawożenia gleb manganem

W glebach tylko nieznaczna część zawartego manganu ogólnego występuje pod postacią manganu czynnego, a więc w formie manganu łatwo przyswajalnego dla roślin. Na ten tzw. czynny mangan w glebach składają się dwuwartościowy mangan związków rozpuszczalnych w wodzie, mangan wymienny oraz mangan łatwo ulegający redukcji (MnO_2).

Obecnie posiadamy metodę chemiczną⁷, która pozwala nam bezpośrednio oznaczyć mangan czynny w glebach.

⁷ Metoda polega na traktowaniu badanej gleby rozcieńczonym kwasem solnym lub normalnym roztworem octanu amonu, zawierających substancję redukującą (np. hydrochlorinon) i oznaczaniu w przesączu manganu czynnego.

Gleby zawierające 70 mg Mn czynnego na kg s.m. mają być w dostatecznym stopniu zabezpieczone w ten mikroelement.

Do oznaczania w glebach manganu przyswajalnego dla roślin stosuje się również metodę mikrobiologiczną z *Aspergillus oryzae* [18].

Należy podkreślić, że w glebach ilości rozpuszczalnego w wodzie manganu, jak również manganu wymiennego, zależą nie tylko od wartości pH oraz od zasobności tych gleb w związki wapniowe, ale i od przebiegu w glebach procesów redukcyjnych i oksyredukcyjnych. W glebach, w których procesy utleniania przebiegają zbyt intensywnie, mamy zazwyczaj małe lub bardzo małe ilości czynnego przyswajalnego dla roślin manganu.

Na zawartość manganu czynnego w glebach wywiera duży wpływ odczyn. Z pewnym przybliżeniem można twierdzić, że na ogół rozpuszczalność w wodzie związków manganu glebowego, przy odpowiednim potencjale redoks, w pewnych granicach wzrasta wraz ze wzrostem zakwaszenia gleb. Często obniżenie wartości pH , przez wprowadzenie do gleby np. siarki [17], może się okazać równie skutecznym zabiegiem jak wprowadzenie manganu.

Ponieważ zarówno potencjał redoks, jak i wartość pH gleb są zmienne, więc i zawartość w glebach manganu czynnego (łatwo rozpuszczalnego w wodzie, wymiennego oraz manganu, który może ulegać redukcji) ulega pewnym wahaniom nawet w poszczególnych okresach tego samego okresu wegetacyjnego.

Okresy suszy w czasie wegetacji powodują w glebach spadek zawartości manganu przyswajalnego, a natomiast opady podwyższają w nich jego ilość. Stąd też w latach wilgotnych potrzeba nawożenia gleb manganem maleje.

Opierając się na tych rozważaniach nietrudno wywnioskować, że o potrzebie nawożenia gleb nawozami manganowymi nie możemy sądzić wyłącznie na podstawie zawartości różnych związków manganu bez równoczesnego uwzględniania zachodzących w nich procesów redukcyjno-utleniających, czynności biologicznej i stanu uwilgotnienia, a także zasobności w inne mikroelementy, niezbędne dla normalnego rozwoju uprawianych roślin. Należy również wziąć pod uwagę, że płodozmiany, w skład których wchodzi rośliny motylkowe i wieloletnie trawy, mogą się przyczyniać do uaktywnienia zawartego w glebach manganu [7, 14].

Potrzeba nawożenia manganem roślin uprawianych na kwaśnych i słabokwaśnych glebach bielcowych zachodzi rzadko. Może się ona jednak zaznaczyć na glebach bielcowych piaskowych, bardzo ubogich w związki manganu oraz w tych glebach bielcowych zasobnych w mangan ogólny, w których ilość przyswajalnych dla roślin związków manganowych znacznie zmalała po silnym zwapnowaniu.

Inaczej przedstawia się sprawa w przypadku gleb zasobnych w węglan wapnia, np. rędzin, czarnych ziem, gleb brunatnych, zasadowych gleb torfowych itd. W glebach takich, pomimo dużych zapasów manganu ogólnego, mangan czynny może się okazać w minimum i rośliny na nich uprawiane mogą odczuwać brak tego pierwiastka.

Według E. J. Russella liczne gleby organiczne, mimo że zawierają znaczne ilości manganu ogólnego, słabo zaopatrują rośliny w ten element [17].

TYTAN

Źródłem tytanu w glebach są, między innymi, następujące minerały: rutyl (TiO_2), anataz, tytanit (CaTiSiO_5), ilmenit (FeTiO_3) i różne tytanokrzemiany (benitoid, astrofilit, rynkolit i inne), wchodzące w skład różnych skał, które wietrzejąc dostarczają glebom związków tytanowych. Rutyl występuje w pegmatytach gabrowych z apatytem, w łupkach krystalicznych i w niektórych skałach osadowych (w wapieniach i rzadko w dolomitach). Anataz występuje często w zwietrzelinach skał krystalicznych krzemianowych. Ilmenit sam, bądź zmieszany z magnetytem występuje w skałach gabrowych, w sjenitach, w diorytach, w łupkach krystalicznych i w dolomitach. Tytanit znajduje się w granitach, w sjenitach, diorytach, gnejsach, łupkach mikowych, w łupkach krystalicznych, zawierających amfibol oraz w niektórych wapieniach ziarnistych. Tytanokrzemiany spotykamy w niektórych skałach magmowych, np. w skałach gabrowych.

Ze skał magmowych zasobne w tytan są magmy bazaltowe (mogą zawierać do 1,49% tytanu). Znacznie mniej tego pierwiastka zawierają granity (do 0,2% Ti), a jeszcze mniej pegmatyty (do 0,05% Ti). Średnia zawartość tytanu w skałach osadowych jest wyraźnie niższa od średniej zawartości tego pierwiastka w skałach magmowych [19].

Zawartość tytanu ogólnego w poszczególnych typach gleb świata waha się w bardzo szerokich granicach i wynosi (w mg/kg s.m.) w glebach:

1. amerykańskich [6] — 1500—24 000,
2. hawajskich [6] — 113 000—121 000,
3. centralnej Afryki [6] — 3400—24 000,
4. w czarnoziemach ZSSR [6] — 4500—5300,
5. szwajcarskich [6] — 4800—6500,
6. szwedzkich brunatnych [6] — 3000—3300,
7. niemieckich [6] — 1700—5300,
8. polskich [4, 13, 14, 15, 20] — ślad—7950,

T a b l i c a 4

Zawartość tytanu w glebach Niziny Mazowiecko-Podlaskiej i Wielkopolsko-Kujawskiej
oraz części wyżyny Łódzkiej i Krakowsko-Częstochowskiej

Titanium content in soils of the Mazowian-Podlasie and the Great Poland-Kujavian
Lowland and of part of the Łódź and Cracow-Częstochowa Highland

Nazwa gleby Soil type	Ti rozpuszczalny w stężonym H_2SO_4 mg/kg s.m. Ti soluble in conc. H_2SO_4 in mg/kg d.m.	
	warstwy wierzchnie upper layers	warstwy głębsze lower layers
Rędziny kredowe i jurajskie [13,14,15] Cretac. and Jurassic rendzinas	435-2263	540-7950
Gleby biellicowe piaszkowe luźne [13,14] Podsolc loose sand soils	715-1120	350-1950
Gleby biellicowe piaszkowe słabogliniaste [13,14,15] Podsolc slightly loamy sand soils	723-1540	150-2425
Gleby biellicowe piaszkowe gliniaste [13,14,15] Podsolc loamy sand soils	694-1590	150-1980
Gleby biellicowe wytworzone z glin zwalowych [13,14,15] Podsolc soils from boulder loams	770-2575	70-3860
Gleby biellicowe wytworzone z utworów pyłowych wodnolodowcowych [13,14,15] Podsolc soils from silt sediments of water and glac. origin	1090-3725	48-3435
Czarne ziemię [13,14,15] Black earths	975-2550	1120-3970
Mady [13,14,15] Alluvial soils	765-3570	555-3860
Gleby mułowo-bagiennie [13,14,15] Silty bog soils	305-1830	n.o.
Gleby torfowe niskie [13,14,15] Lowmoor soils	90-343	140-790

T a b l i c a 5

Zawartość tytanu w glebach Niziny Mazowiecko-Podlaskiej i Wielkopolsko-Kujawskiej
oraz części Wyżyny Łódzkiej i Krakowsko-Częstochowskiej

Titanium content in soils of the Mazowian-Podlasie and the Great Poland-Kujavian
Lowland and of part of the Łódź and Cracow-Częstochowa Highland

Nazwa gleby Soil type	Ti rozpuszczalny w stężonym H_2SO_4 mg/kg s.m. Ti soluble in conc. H_2SO_4 in mg/kg d.m.		
	warstwy wierzchnie upper layers	warstwy głębsze lower layers	skały cliffs
Gleby ordwiku piaskowcowego Ordovician sandstone soils	1220-1730	2960-5190	1730-3460
Gleby ilaste łupkowego Gotlandu Gotland shale clayey soils	690-5190	1300-6920	1320-4150
Gleby wykształcone z piaskowców triasu, lekkie Light soils from Triassic sandstones	420-3460	390-3910	45-5190
Gleby triasu ilowego Triassic clay soils	450-4150	380-5190	730-6920
Gleby na utworach retykoliasu Soils on Rhaetic-Lias sediments	230-5928	298-5928	241-6959
Gleby trzeciorzędu ilowego ciężkie Heavy Triassic clay soils	521-5187	511-3989	868-4610
Rędziny dewońskie, permskie, jurajskie, górnokredowe Devonian, Perm, Jurassic and Upper Chalk rendzinas	63-3460	śl.-2960 tr.	śl.-3370 tr.
Rędziny triasowe i trzeciorzędowe węglanowe Triassic and Tertiary carb. rendzinas	340-1870	110-1580	śl.-1630 tr.
Rędziny gipsowe Gyps. rendzinas	1280-1911	śl.-1296 tr.	śl. tr.

- a) w glebach Niziny Mazowiecko-Podlaskiej i Wielkopolsko-Kujawskiej oraz w części Wyżyny Łódzkiej i Krakowsko-Częstochowskiej (tabl. 4) — 70—7950,
- b) w glebach torfowych zmurszałych [4] — 100—300,
- c) w glebach „przedczwartorzędu” woj. kieleckiego (tabl. 5) — ślad—5928.

Odnośnie występowania tytanu rozpuszczalnego w stężonym H_2SO_4 w glebach Polski posiadamy już pewien materiał.

Z badań przeprowadzonych na terenach Niziny Mazowiecko-Podlaskiej i Wielkopolsko-Kujawskiej oraz części Wyżyny Łódzkiej i Krakowsko-Częstochowskiej [4, 13, 14, 15, 16] można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W wierzchnich warstwach zbadanych gleb największe ilości tytanu ogólnego znaleziono w niektórych glebach bielcowych pyłowych i w madach, a najmniejsze — w niektórych glebach torfowych

2. Największe wahania w zawartości tytanu ogólnego wykazywały wierzchnie warstwy niektórych gleb mułowo-bagiennych, rędzin i mad, a najmniejsze — wierzchnie warstwy niektórych gleb bielcowych piaszkowych.

3. Wahania zawartości tytanu ogólnego w głębszych warstwach gleb omawianego terenu są znacznie większe niż w ich warstwach wierzchnich.

Głębsze warstwy zbadanych rędzin, czarnych ziem i gleb torfowych zawierają, w porównaniu z ich warstwami wierzchnimi, większe ilości tytanu ogólnego. Natomiast warstwy głębsze gleb bielcowych pyłowych zawierają zwykle mniej tego pierwiastka niż ich warstwy wierzchnie.

W pozostałych glebach nie stwierdzono ściślejszej zależności między zawartością tytanu w poszczególnych warstwach a głębokością ich zalegania.

Badania gleb „przedczwartorzędu” woj. kieleckiego [20] pozwoliły ustalić co następuje:

Tytan należy do wybitnie nieregularnie rozproszonych pierwiastków. O jego zawartości w glebie musimy raczej sądzić na podstawie analiz, a nie na zasadzie geologiczno-petrograficznych wskaźników. Ściśle gleboznawcze wskaźniki typologiczne, z wyjątkiem gleb silnie próchnicznych, jeszcze bardziej zawodzą.

2. W glebach wyróżniających się dużą zawartością próchnicy, np. w rędzinach, tytan gromadzi się często w pokaźnych ilościach. W glebach tych możemy jednak nie znaleźć większych ilości tytanu wtedy, gdy pierwiastka tego nie zawiera zupełnie skała macierzysta (tytan może się oczywiście znaleźć w tych glebach poprzez drogę wodną lub eoliczną). W glebach mało i średnio próchnicznych, powstałych ze skał zasobnych w tytan,

nie zaznacza się w sposób ilościowo uchwytany jego kumulacja. Występuje ona jedynie na terenach ubogich w ten pierwiastek.

3. Gleby „przedczwartorzędu” różnych typów zasobne w tytan nie wykazują na ogół różnic profilowych w zawartości tytanu, o ile nie należą do gleb silnie próchnicznych. Ubogie w tytan gleby darniowo-bielicowe zawierają często ten pierwiastek głównie w poziomie ściółkowo-darniowym i iluwialnym. Wyrażna jednak kumulacja iluwialna tytanu zachodzi dość rzadko.

Są przypuszczenia, że normalne gleby ilaste i gliniaste poza terenami Polski zawierają większe ilości tytanu w najdrobniejszych frakcjach koloidalnych. W glebach laterytowych tytan gromadzi się w ich warstwach powierzchniowych, a w glebach bielicowych i czarnoziemach zdegradowanych w koloidach podglebia [6].

STRESZCZENIE

W referacie zostały omówione dotychczasowe badania dotyczące zawartości molibdenu, miedzi, kobaltu, cynku, boru, manganu i tytanu w glebach, ze szczególnym uwzględnieniem gleb Polski.

LITERATURA

- [1] Kabata A.: O zawartości kobaltu w niektórych glebach obszaru świętokrzyskiego. *Roczn. Glebozn.*, 1953, t. 3, s. 324—334.
- [2] Kabata A.: Występowanie kobaltu w glebach łąkowych i pastwiskowych niektórych terenów górskich. *Roczn. Nauk Roln.*, 1955, t. 70-A, s. 609—615.
- [3] Kabata A.: Zawartość kobaltu, miedzi i niklu w ważniejszych glebach oraz w sianie nadnoteckich i nadobrzańskich terenów łąkowych. *Roczn. Nauk Roln.*, 1958, t. 78-A-3,
- [4] Liwski S.: Badania nad zawartością mikroelementów w torfach zmurszałych oraz w roślinności łąkowej. *Zeszyty Problem. Postępów Nauk Roln.*, PWRiL, z. 13.
- [5] Liwski S.: Mikroelementy Mn, Fe, B, Cu, Co, Zn i Mo w roślinności łąkowej i bagiennej. Warszawa, 1959, maszynopis.
- [6] Maksimow A.: Mikroelementy i mikronawozy. PIWR, 1949.
- [7] Maksimow A.: Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów. PWRiL, 1954 (cytowane dane Holmesa, Albena i Boodsa).
- [8] Majewski F.: Występowanie i zachowanie się boru w glebach. *Postępy Nauk Roln.*, nr 3/45/1957.
- [9] Musierowicz A., Rut W.: Zawartość boru w glebach okręgu lwowskiego, tarnopolskiego i stanisławowskiego. *Rocznik Nauk Roln. i Leśn.*, 1948, t. 50.

- [10] Musierowicz A., Krzyszkowski J., Wondrausch A.: Studium nad wpływem wielkości dawki siarczanu miedzi na wysokość plonu ziarna. Roczn. Nauk Roln., 1948, t. 50.
- [11] Musierowicz A., Górski A., Zagitz J.: Materiały do poznania zawartości manganu w glebach polskich. Roczn. Nauk Roln. i Leśn., t. 51.
- [12] Musierowicz A., Kuźnicki F., Zagitz J.: Materiały do poznania zawartości manganu w glebach polskich. Zawartość w glebach manganu wymiennego. Roczn. Glebozn., 1950, t. 1.
- [13] Musierowicz A., Leszczyńska E., Zowall H.: Zawartość w glebach woj. warszawskiego manganu i tytanu ogólnego rozpuszczalnego w stężonym kwasie siarkowym. Roczn. Glebozn., 1952, t. 2.
- [14] Musierowicz A., Olszewski Z., Kuźnicki F., Święcicki C., Konecka-Betley K., Leszczyńska E.: Gleby woj. warszawskiego. Roczn. Nauk Roln., 1956, t. 75-D.
- [15] Musierowicz A.: Gleboznawstwo ogólne. PWRiL, 1956.
- [16] Musierowicz A., Olszewski Z., Brogowski Z., Chlipalska E., Kępką M., Konecka-Betley K., Król H., Kuźnicki F., Leszczyńska E., Skorupska T., Święcicki C., Tuszyński M.: Gleby woj. łódzkiego. Roczn. Nauk Roln., t. 86-D, 1960.
- [16a] Musierowicz A., Czarnowska K.: Mangan w glebach woj. łódzkiego. Maszynopis.
- [17] Russell E. J., Warunki glebowe a wzrost roślin (tłumaczenie wg wyd. VIII), PWRiL, 1958, Warszawa.
- [17a] Piszczyk J.: Mangan w glebach karpaccich terenów fliszowych. Annales Univ. M. Curie-Skłodowska, Sectio E, vol. XI, 1956, Lublin, s. 31—50.
- [18] Scheffer F., Schachttschabel P.: Lehrbuch der Agriculturnemie und Bodenkunde I Teil. Bodenkunde 1956, Stuttgart.
- [19] Smulikowski K.: Gechemia, PIG 1952, Warszawa.
- [20] Strzemski M., Gawęda Z.: Inwentaryzacja tytanu w glebach „przedczwartorzędu” woj. kieleckiego. Roczn. Nauk Roln., 1954, t. 70-A-1.
- [21] Strzemski M., Gawęda Z.: Inwentaryzacja manganu w glebach „przedczwartorzędu” woj. kieleckiego. Roczn. Nauk Roln., 1954, t. 70-A-1.
- [22] Terlikowski F., Nowicki R.: Zawartość boru w niektórych glebach, roślinach, nawozach potasowych. Roczn. Nauk Roln., t. 28, 1932, 135—144.

А. МУСЕРОВИЧ

МОЛИБДЕН, МЕДЬ, КОБАЛЬТ, ЦИНК, БОР, МАРГАНЕЦ И ТИТАН
В ПОЧВАХ

Резюме

В статье подвергались обсуждению исследования по содержанию в почвах молибдена, меди, кобальта, цинка, бора, марганца и титана, с особым учетом почв Польши.

A. MUSIEROWICZ

SOME MICROELEMENTS IN SOILS

Dep. of Soil Science, Centr. School of Agric. Economics

S u m m a r y

Author surveys the investigations made hitherto on soil content of molybdenum, copper, cobalt, zinc, boron, manganese and titanium with special regard to Polish soils.

