POSTĘPY NAUK ROLNICZYCH
nr 5 (95) 1965

MAŁGORZATA REJMAN

ZAGADNIENIE SIARKI W ŚWIATOWEJ LITERATURZE ROLNICZEJ

CZĘŚĆ I. SIARKA W ROŚLINACH I W GLEBIE

Wstęp

Literatura rolnicza dotycząca siarki, jakkolwiek obfita, obejmuje zbyt wiele różnorodnych problemów — rozpatrywanych w oderwaniu od siebie, co spłyca i powtarza często tę samą problematykę.

Pierwsze syntezy badań chemiczno-rolniczych i gleboznawczych w zakresie siarki dali Buchner (1958) i Johansson (1959). W literaturze polskiej brak jest do tej pory obszerniejszego omówienia aktualnego stanu badań w zakresie interesującego nas przedmiotu. Uczynimy więc próbę podsumowania ogłoszonych w literaturze światowej wyników badań. W pierwszej części artykułu omówimy zagadnienia związane z występowaniem siarki w roślinach i glebie. Część druga natomiast zawierać będzie przegląd dotychczasowych badań nad zawartością siarki w wodzie, nawozach i atmosferze oraz możliwie pełny wykaz literatury. Przegląd ten stanowi wstęp do studium nad występowaniem i formami siarki w ważniejszych glebach Polski.

Problem siarki w literaturze rolniczej zaznaczył się wyraźnie dopiero stosunkowo niedawno. Hall (1909) podaje, że od najdawniejszych czasów do połowy dziewiętnastego wieku stosowano powszechnie siarczan wapnia (gips) jako nawóz mineralny. W połowie ubiegłego stulecia Boussingault (według Halla) doszedł do wniosku, że czynnikiem działającym w gipsie jest wapń, przez co podważył celowość stosowania gipsu jako nawozu. Podkreślić należy, że doświadczenia Boussingaulta zbiegły się z wprowadzeniem do praktyki rolniczej pierwszych nawozów sztucznych, zawierających nieraz znaczne ilości siarki, której nie przypisywano wówczas większej roli. W okresie tym metodyka oznaczania siarki obarczona była dużymi błędami, przyczyniając się do zlekceważenia roli siarki jako składnika pokarmowego roślin. Dopiero zastosowanie spalania na mokro substancji organicznej w metodyce oznaczania siarki pozwoliło na dokładniejsze poznanie jej roli w życiu organizmów. Rozpoczęto wtedy pierwsze ścisłe badania dotyczące wpływu

tego składnika na wielkość plonów roślin uprawnych, które dowiodły, że składnik ten decyduje niejednokrotnie o wysokości plonów (Dymond, 1905).

Zagadnienie siarki nabiera coraz większego znaczenia w rolnictwie, ponieważ stosowane powszechnie wysokoprocentowe nawozy mineralne powodują często wystąpienie objawów ostrego braku siarki u roślin. Mała zawartość siarki w większości nawozów mineralnych nie pokrywa strat wynikających z corocznych zbiorów roślin, postępującego procesu utleniania substancji organicznej w glebie i wymywania siarczanów.

Zainteresowanie rolnictwa siarką wynika także z rozwoju przemysłu, który na dużych obszarach przyczynia się do znacznego wzrostu zanieczyszczenia atmosfery gazami i dymami odlotowymi zawierającymi często wysokie koncentracje tlenków siarki, których ujemny wpływ na rośliny jest powszechnie znany.

Zagadnienie niedoboru siarki stanowi obecnie przedmiot licznych badań na całym świecie. Czasopisma źródłowe przynoszą zewsząd doniesienia o występowaniu mniej lub bardziej wyraźnego braku siarki. W Afryce spotykana jest powszechnie choroba „tea yellows" wywołana brakiem siarki (Russel). Podobnie na ogromnych obszarach Australii stwierdzono deficyt siarki, zwłaszcza na glebach wytworzonych ze zwietrzelin bazaltów. Zauważono tu, że objawy niedoboru siarki podobne są do objawów braku fosforu (Anderson, 1952; Mc Lachlan, 1952, 1954, 1955; Hilder, 1954; Freney, 1962). Niedobór siarki stwierdzono również na polach Brazylii (Mc Clung, 1952a, 1952b), Norwegii (Odelin, 1957), Niemiec Zachodnich (Fruchstofer, 1956; Hoffman, 1957), Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej (Newton, 1936, 1948; Neller, 1951, 1952; Neas, 1963; Jordan i Reisenauer, 1957; Jordan i Bardsley, 1958; Walker, 1958a; Jordan, 1960), Szwecji (Egner, 1948, 1955; Emanuelsson, 1954; Johansson, 1959) oraz Polski (Nowosielski, 1961).

Występowanie objawów ostrego braku siarki u roślin obserwuje się zwykle na niektórych obszarach położonych z dala od ośrodków przemysłowych, tam właśnie bardzo dobre wyniki daje odpowiednie nawożenie siarkowe (Jordan i Reisenauer, 1957; Jordan i Bardsley, 1958; Walker, 1958a). Zwyżka plonów roślin nawożonych dodatkowo siarką dochodzi nieraz do pięciokrotnej wartości plonu wyjściowego (Newton, 1936, 1948; Jordan, 1960). Reakcja na nawożenie siarkowe jest oczywiście różna w zależności od typu gleby i rośliny (Alway, 1928, 1940; Bledsoe i Blaser, 1947; Anderson, 1952; Bardsley i Jordan, 1955, 1957; Bartlett, 1955; Adams 1956a, 1956b; Barnes, 1956; Benson, 1963).

Siarka w roślinach

Siarka będąc składnikiem witamin (tiaminy, biotyny i choliny) oraz aminokwasów (cysteiny, cystyny i metioniny) bierze udział w podstawowych procesach przemiany materii, warunkujących prawidłowy wzrost i rozwój organizmów żywych. Siarka występuje też w związkach specyficznych dla niektórych roślin, jak np. glikozydy gorczycy oraz fitoncydy czosnku i cebuli. Bierze także udział w tworzeniu chloroplastów.

Zapotrzebowanie i reakcja na nawożenie siarką wiąże się ściśle z charakterem przemiany materii u różnych gatunków roślin, co znajduje wyraz w procentowej zawartości tych związków, w skład których wchodzi siarka.

W dotychczasowej literaturze rolniczej brak pełnych danych odnośnie zapotrzebowania na siarkę roślin uprawnych. Złożyło się na to szereg przyczyn:

1. Dokładność metod analitycznych w odniesieniu do siarki nadal nie jest wystarczająca (Buchner, 1958).
2. Zawartość siarki w roślinie zależy nie tylko od gatunku i odmiany, ale również od jej stadium rozwojowego (Johansson, 1959) oraz nawożenia i zawartości siarki w atmosferze.
3. Istnieje wśród badaczy ogólna tendencja do przeprowadzania obserwacji na pewnych tak zwanych „typowych roślinach", co do których przypuszcza się, że powinny reagować na nawożenie siarką (rośliny zawierające duże ilości bogatych w ten składnik związków. Brak kompletnych badań dotyczących wszystkich roślin nie sprzyja opracowaniu syntezy odnośnie wymagań roślin uprawnych w stosunku do siarki.

Buchner (1958) na podstawie badań własnych oraz Johansson (1959) na podstawie badań Lundbalda (1951) i Kurmiesa (1957) podają zawartości siarki w niektórych roślinach uprawnych. Dane te zawiera tabela.

Lucerna i koniczyny są najlepiej poznane pod względem ich wymagań w stosunku do siarki. Stwierdzono, że lucerna ma znacznie większą zdolność pobierania siarki niż koniczyny (Johansson, 1959). W Kalifornii na przykład nie należy do rzadkości fakt pobrania przez lucernę 66 kg siarki z hektara (Conrad, 1950). Zawartość siarki w koniczynie białej i czerwonej waha się znacznie i zależy od ilości składnika w glebie oraz stosowanego nawożenia (1,4 kg S — 2,5 kg, S na tonę siana) (Bledsoe i Blaser, 1947; Neller, 1951; Bentley, 1955).

Badania Johanssona (1959) wykazały, że w miarę starzenia się roślin następuje wyraźny spadek zawartości siarki, co potwierdza wyniki uzyskane przez Bentleya (1955). Przy dwukrotnym sprzęcie motylkowych na siano stwierdził on pobranie 11,34—15,9 kg siarki z hektara, a przy jednorazowym zbiorze roślin dojrzałych — tylko 4,54—7,94 kg.

Zawartość siarki w niektórych roślinach uprawnych według Lundbalda, Kurmiesa i Buchnera

Materiał roślinny		Zawartość siarki w procentach absolutnie suchej masy według:			
		Lundbalda	Kurmiesa	Buchnera	
Żyto	siano	0,17	0,15		
	słoma	0,17	0,16		
Owies	ziarno	0,19	0,15		
	słoma	0,17	0,17		
Pszenica	ziarno	0,19	0,15	Zboża: ziarno	0,13—0,17
	słoma	0,17	0,17	słoma	0,16—0,20
Siano	trawa	0,21	0,17		
	koniczyna	0,25	0,22		0,15—0,25
	lucerna	0,28	0,34		0,30—0,36
Ziemniaki	bulwy	0,01	0,33		
	łęty	0,04	0,04		0,04—0,06
Buraki cukrowe	korzenie	0,02	0,03		0,04—0,06
	liście	0,08	0,06		0,06—0,08
Strączkowe	(nasiona)	n.o.	n.o.		0,25—0,30

Reakcja roślin na nawożenie siarką wiąże się ściśle z ich wymaganiami w stosunku do tego składnika. Największe zwyżki plonów dają zwykle rośliny motylkowe (Hunter, 1909; Theather i Olson, 1912; Reimer, 1914; Conrad, 1950; Neller, 1951; Christoffels, 1961). Rending (1956) uzyskał dwukrotny wzrost plonów lucerny pod wpływem gipsu, a Hilder (1954) stosując siarczany sodu, magnezu i wapnia na glebach wykazujących objawy braku siarki otrzymał wysokie plony koniczyny. Brak nawożenia siarkowego w wypadku roślin motylkowych objawia się chlorozą liści, co w konsekwencji powoduje znaczny spadek plonu (Neller, 1951; Fox, 1964).

Szereg badaczy stwierdziło również dodatni wpływ nawożenia siarkowego na rośliny niemotylkowe (Young, 1941; Bledsoe i Blaser, 1947, Bentley, 1950; Fruchstoffer, 1956; Lutz, 1957; Ensminger, 1958; Martin, 1958).

Doświadczenia przeprowadzone z ziemniakami ujawniły niejednakową reakcję różnych odmian na nawożenie. Wpływ siarki zaznaczył się głównie w okresie kwitnienia zwiększając ilość kwiatów i zawartość chlorofilu (Feilitzen, 1913; Wilcox, 1961).

Dużą wrażliwość na niedobór siarki w glebie wykazuje bawełna, która reaguje znacznym spadkiem plonu torebek. Ensmimger (1958) stosując przez pięć lat nawożenie siarkowe (w 420 punktach) uzyskał we wszystkich wypadkach znaczną zwyżkę plonów bawełny.

Dodatnią reakcję na nawożenie siarką stwierdzono również u takich roślin, jak rzepa, buraki cukrowe, pastewne, gorczyca, szpinak, cebula, tytoń, oraz mieszanki traw z motylkowymi (Bledsoe i Blaser, 1947; Neller, 1952; Fruchstoffer, 1956; Lutz, 1957; Martin, 1958).

Zdrowy wygląd i wzrost plonów są zewnętrznymi przejawami wpływu siarki na przemianę materii roślin oraz ich skład chemiczny. Nawożenie siarką powoduje zwykle wzrost zawartości białka (Thomas, 1951; Neller, 1951; Bentley, 1956; Heinemann, 1957; Johansson, 1959), co widać bardzo wyraźnie u roślin wysokobiałkowych. Badania Naughta i Christoffelsa (1961) wykazały, że spadkowi zawartości siarki w koniczynie poniżej 0,13% towarzyszy spadek azotu do 2%, natomiast gdy ilość siarki kształtuje się powyżej poziomu krytycznego (0,26%) zawartość azotu wynosi około 5%. Doświadczenie to potwierdza tezę o dużej roli siarki w przemianie azotu u roślin.

Ashford i Bolton (1961) badając asymilację azotu przez bakterie brodawkowe nostrzyka białego wykazali, że siarka jest potrzebna dla prawidłowego metabolizmu azotu i syntezy aminokwasów. Stwierdzili oni przy tym, że największy rozwój bakterii brodawkowych odbywa się w obecności siarki, przy równoczesnym braku azotu.

Wyraźne współdziałanie między przemianą siarki i azotu wykryto również w lucernie (Thomas, 1950; Rending, 1956).

Analiza roślin cierpiących na brak siarki wykazuje akumulację azotanów i różnych rozpuszczalnych połączeń azotowych oraz pewnej ilości węglowodanów. Szereg badaczy przypuszcza (Nightingale, 1932; Eaton, 1942; Anderson i Spencer, 1949, 1950), że w wyniku braku siarki następuje obniżenie zdolności organizmu do redukcji azotanów, co hamuje procesy wytwarzania białek z powodu braku dostatecznej ilości aminokwasów. Spadkowi zawartości aminokwasów towarzyszy pewne nagromadzenie kwasu asparaginowego i azotu amidowego (Mertz, 1952; Garey, 1956; Coleman, 1957), a białko syntetyzowane w roślinach wobec niedostatecznej ilości siarki charakteryzuje się pewnym spadkiem jakości — obniżeniu ulega zawartość dziewięciu podstawowych aminokwasów w stosunku do ogólnej ilości białka. Wprowadzenie nawozów siarkowych przywraca normalny bieg metabolizmu azotu i rośliny ponownie zaczynają wytwarzać pełnowartościowe białko (Renner, 1953).

Bentley (1950) analizując zawartość siarki w słomie traw zasugerował możliwość ustalenia testu biologicznego na zasobność gleby w ten składnik. Dijkshoorn (1960) opracował taki test. Stwierdził on mianowicie,

że w proteinach traw, siarka i azot występują w określonym, stałym stosunku, który wynosi S : N = 0,027. Wskazuje on na to, że siarka i azot są asymilowane przez trawy w ilościach odpowiadających stosunkowi S : N w proteinach, a każdy nadmiar siarki jest magazynowany w postaci związków nieorganicznych. Minimalne zapotrzebowanie traw na siarkę ujmuje wzór S = 0,027 × N. Jeżeli roślina zawiera siarkę w ilości przekraczającej wartość wyrażoną wzorem — wskazuje to na obecność w roślinie siarki nieorganicznej, a co za tym idzie na dostateczną zawartość tego składnika w środowisku odżywczym, gdy zaś ogólna zawartość siarki w roślinie kształtuje się poniżej wartości wynikającej ze wzoru — na niedobór siarki w środowisku. W takich wypadkach występuje na ogół chloroza roślin, a zużycie azotu na budowę protein ulega znacznemu obniżeniu w stosunku do ogólnej asymilacji azotu.

Na podstawie testów biologicznych nie można jednak wnioskować o bezwzględnej zawartości siarki w glebie. Doświadczenia lizymetryczne (Buchner, 1958) wykazały, że rośliny pobierają znacznie mniej siarki z gleb alkalicznych niż z gleb kwaśnych o takiej samej zawartości składnika. Nawożenie siarkowe gleb kwaśnych podwyższa zawartość siarki w roślinie w większym stopniu niż takie samo nawożenie zastosowane na glebach alkalicznych.

Hoffman (1957) twierdzi, że siarka ma duże znaczenie dla utrzymania równowagi enzymatycznej, wiąże się to zapewne z rolą tiaminy i glutationu w komórkach roślinnych oraz faktem, że przy braku siarki następuje znaczny spadek witamin z grupy B (Needman i Hauge, 1952).

Istnieją przypuszczenia, że rośliny mają zdolność do wzajemnego przekazywania siarki, przyczyniając się tym samym do bardziej równomiernego jej rozprzestrzenienia w środowisku glebowym. Badania przeprowadzone przez Nikołajewa (1963) wykazały, że korzenie roślin (kukurydza) wydzielają do środowiska siarkę (S^{35}) wówczas, gdy zostaną przeniesione na pożywkę pozbawioną siarki. Podobne doświadczenie przeprowadzone wcześniej z zastosowaniem S^{35} (Marschner i Michael, 1960), wskazuje raczej na zdolność magazynowania siarki siarczanowej w wakuolach, uruchamianej tylko w warunkach głodu, niż na zdolność wydzielania siarki przez korzenie do otaczającego środowiska.

Dotychczasowe badania, Liesegang, 1931; Dorries, 1932; Alway, 1938, 1940; Katz, 1949; Bertramson, 1950; Olsen, 1957; Buchner, 1958; Russel, 1958; Johansson, 1959; Nowosielski, 1961) wykazały, że rośliny pobierają siarkę w formie siarczanów, które następnie ulegają, już w organiźmie, redukcji do związków organicznych. Istnieją również przypuszczenia (Miller, 1947), że siarka, podobnie jak szereg innych składników, może być pobierana z niektórych związków organicznych.

Siarka w glebie

Ogólna zawartość siarki w glebach waha się w szerokich granicach. W glebach mineralnych wynosi ona 0,2—0,8 g na kilogram suchej masy, co odpowiada 600—2 400 kg w przeliczeniu na hektar i warstwę orną. W glebach organicznych zawartość siarki może dochodzić do 5 g S na kilogram suchej masy (15 000 kg/ha warstwy ornej) Buchner, (1958). Greaves i Gardner (1929) szacują zawartość siarki w glebach amerykańskich na 159 — 1 112 kg na hektar w warstwie ornej. W glebach polskich zawartość siarki ogólnej, według badań Nowosielskiego (1961), waha się w granicach 7—25 mg w 100 g gleby, co odpowiada 210—750 kg na hektar.

Większą część siarki glebowej (60—90%) znajduje się w związkach organicznych (Greaves i Gardner, 1929; Buchner, 1958), podczas gdy połączenia nieorganiczne (głównie siarka siarczanowa) stanowią zwykle 5—20% całości składnika (Buchner, 1958).

Prace dotychczasowe nie wykazały zależności pomiędzy całkowitą zawartością siarki a typem gleby (Martin, 1958; Nowosielski, 1961) stwierdzono natomiast wyraźną zależność między charakterem skały macierzystej, użytkowaniem rolniczym a całkowitą zawartością siarki. Zależność pomiędzy zawartością siarki w skale macierzystej i glebie podkreślają zwłaszcza prace australijskich badaczy. Z badań Nowosielskiego (1961) również wynika, że poszczególne skały macierzyste gleb polskich zawierają różne ilości siarki. Ogólnie stwierdza się, że więcej siarki zawierają skały zasadowe niż kwaśne (Russel, 1958). Harper (1959) zaś badając wpływ upraw polowych na zawartość siarki w glebie stwierdził, że straty wynoszą przeciętnie około 30% siarki w stosunku do gleb dziewiczych.

Ilość siarki ogólnej nie może jednak być wskaźnikiem zasobności gleb w ten składnik (Bartley, 1955). Szereg czynników wpływa na to, że między ogólną zawartością siarki a zawartością jej form przyswajalnych istnieją duże wahania. Przykładem tego mogą być gleby alkaliczne, które aczkolwiek zawierają znacznie większe ilości siarki niż gleby kwaśne, to jednak wyraźnie reagują na nawożenie siarkowe (Buchner, 1958).

Wielu autorów stwierdza zależność między ogólną zawartością siarki a ilością substancji organicznej w glebie (Evans i Rost, 1945; Starkey, 1950; Frederick, 1957; Walker, 1957; Russel, 1958; Buchner, 1958; Nowosielski, 1961; Fox, 1964), co jest jak najbardziej uzasadnione, gdyż związki organiczne stanowią podstawowe źródło siarki w glebie.

Dynamika siarki w glebie zależy od mineralizacji połączeń organicznych i biologicznego unieruchamiania siarki. Oba procesy przebiegają

równolegle z różnym nasileniem, zależnym od warunków glebowych. Przy udziale małej ilości mikroorganizmów przeważa mineralizacja, a przy większym nasileniu procesów biologicznych — w obecności dużej ilości węglowodanów — dominuje unieruchamianie siarki (Michael, 1944; Buchner, 1958), co jest analogiczne do cyklu przemian azotu.

Proces uruchamiania organicznej siarki w glebie przechodzi przez szereg skomplikowanych stadiów, które nie zostały jeszcze dostatecznie poznane. Badania w tym zakresie prowadzi między innymi Barrow (1958, 1960). Stwierdził on, w warunkach laboratoryjnych, że amoniak wydzielający się podczas rozkładu substancji organicznej powoduje wzrost pH, co sprzyja dalszej mineralizacji i zwiększeniu ilości uruchamianego dwutlenku węgla, azotu oraz siarczanów, których tworzenie się jest możliwe już wtedy, gdy stosunek C : S obniży się do około 50.

Badania Kurmiesa (1957) pozwalają wnioskować o tempie mineralizacji siarki organicznej w glebie. Stwierdził on, że w ciągu trzech lat ulega mineralizacji około 23% siarki organicznej w stosunku do ilości wyjściowej.

Dodać należy jednak, że szybkość mineralizacji substancji organicznej, a więc i siarki, uzależniona jest w dużej mierze od rodzaju gleb, klimatu lokalnego oraz szaty roślinnej. Doświadczenia Freneya i Spencera (1960) przeprowadzone na glebach niedoborowych wykazały, że na poletkach pozbawionych roślinności mobilizacja siarki organicznej następowała tylko tam, gdzie zastosowano bardzo wysokie dawki siarczanów (108 ppm), podczas gdy na poletkach obsianych, uruchamianie siarki z połączeń organicznych następowało nawet wówczas, gdy nie stosowano siarczanów. Najlepsze efekty uzyskano w kombinacjach z siarczanami i roślinami łącznie. Autorzy doświadczenia wysnuli stąd przypuszczenie, że względna intensywność procesów uruchamiania i unieruchamiania siarki jest wywołana między innymi działalnością ryzosfery roślin.

Związki, w których występuje siarka organiczna są mało znane. Przypuszcza się, że są to aminokwasy, polipeptydy i różnego typu białka oraz siarczany wielocukrów bądź też siarczanowe estry fenoli. Wyodrębnienie poszczególnych związków organicznych siarki z gleby nastręcza duże trudności. Połączenia te wchodzą przypuszczalnie w skład białek glebowych trudno ulegających hydrolizie (Starkey, 1950; Frederick, 1957; Russel, 1958). Z hydrolizatów glebowych uzyskano zaledwie niewielkie ilości cysteiny i metioniny (Russel, 1958; Williams i Steinbergs, 1959; Lowe i de Long, 1961; Freney, 1962).

W wyniku mineralizacji siarki organicznej powstają związki o prostszej budowie, które mogą już być pobrane przez rośliny (Miller, 1947), bądź ulegają utlenieniu do formy siarczanowej. Formy niesiarczanowe

siarki nieorganicznej są trudne do wyodrębnienia ze względu na to, że łatwo ulegają przemianie w formy siarczanowe. Dokładne oznaczenie siarczanów również nastręcza szereg trudności, gdyż ulegają one częściowo strącaniu, częściowo zaś adsorpcji tak, że do wyciągów wodnych przechodzi tylko część siarczanów (Jordan i Bardsley, 1958).

Szereg badaczy pracuje nad ustaleniem ilościowych wskaźników zawartości siarki, poniżej których gleby wymagają nawożenia. Jordan i Bardsley (1958) na przykład podają, że gleby, których warstwa orna zawiera mniej niż 0,3 mg siarki przyswajalnej (w formie siarczanowej) w 100 g reagują zwyżkami plonów na nawożenie siarkowe nawet wówczas, gdy w głębszych warstwach stwierdza się znacznie większe ilości siarki. Nearpas (1961) po dokładnym przebadaniu 30 różnych gleb podaje za wartość graniczną 15 mg siarki na kg gleby (1,5 mg/100 g). Poniżej tej zawartości rośliny reagowały zwyżką plonów na nawożenie siarkowe. Nowosielski (1961) posługując się metodą biologiczną (*Aspergillus niger*) ustalił, że gleby zawierające mniej niż 1 mg siarki w 100 g wykazują wyraźny niedobór tego składnika. Stwierdził on ponadto, że gleby polskie różnią się między sobą pod względem zawartości siarki przyswajalnej w zależności od typu i pochodzenia skały macierzystej. W glebach bielicowych i brunatnych (średnich i ciężkich) rejestruje się niedobory siarki przyswajalnej. Gleby należące do innych typów są na ogół zasobne lub bardzo zasobne w siarkę przyswajalną, przy czym jej ilość zwiększa się wraz ze wzrostem próchnicy. Nowosielski podaje następujący szereg wzrastający zawartości siarki w glebach: lessy, rędziny, czarne ziemie, czarnoziemy, torfy (zawartość w torfach dochodzi do 50 mg/100 g). Według tego samego autora pionowe rozmieszczenie siarki w różnych typach gleb nie wykazuje jednolitej prawidłowości zmian. Spośród 42 przeanalizowanych profilów w 26 przypadkach zawartość siarki malała w miarę wzrostu głębokości do minimum, w 3 utrzymywała się mniej więcej na jednakowym poziomie niezależnie od głębokości, a w 13 przypadkach ilość siarki wzrastała wraz z głębokością profilu.

Duża ruchliwość siarczanów powoduje, że zawartość siarki przyswajalnej w glebie ulega szybkim i zasadniczym zmianom. Znaczne ilości, bo około 3—6 razy więcej siarki ulega wymyciu poza obręb profilu glebowego niż pobraniu przez rośliny (Lyon i Bizzel, 1918). Przeprowadzone przez Pfaffa i Friedricha (1954) analizy 600 prób wód przesiąkowych doprowadziły do ustalenia, że jeden litr wody przesiąkowej zawiera przeciętnie 17,6 mg siarki siarczanowej. Przyjmując, zgodnie z danymi hydrologicznymi, że $^1/_5$ wody opadowej przesiąka w głąb gleby, można obliczyć potencjalne straty siarczanów w różnych rejonach klimatycznych. Buchner (1958), po rozważeniu doświadczeń lizymetrycz-

nych i konfrontacji ich z warunkami panującymi w naturalnych glebach, proponuje przyjęcie ilości 30 kg/ha za przeciętną roczną stratę siarki siarczanowej spowodowaną przez procesy wymywania.

Wymywanie siarki poza obręb profilu glebowego ma szczególnie duże znaczenie na obszarach niedoborowych, zwłaszcza na pastwiskach, gdzie następcze działanie nawozów siarkowych jest minimalne na skutek procesów wypasu i wymywania (Hilder, 1954; Rothwell, 1956; Hingston, 1959).

Wymywane z poziomu ornego siarczany mogą ulegać częściowemu osadzeniu w warstwach głębszych wówczas, gdy gleby bogatsze są w minerały ilaste (Mattson, 1927; Freney, 1962). Ta właściwość gleb ma duże znaczenie przeciwdziałające szybkiemu wymywaniu siarki, zatrzymując ją w zasięgu działania systemów korzeniowych roślin (McIntire, 1945; Ensminger, 1954, 1958; Martin i Koulter-Anderson, 1954).

Doświadczenia lizymetryczne przeprowadzone z zastosowaniem izotopu S^{35} wykazały, że przemieszczanie siarczanów wskutek przemywania wodą przechodzi kolejno przez szereg procesów adsorpcji i desorpcji podobnych zjawiskowo do chromatografii (Chao, 1962a).

Sorpcja siarczanów zależy przede wszystkim od mechanicznego, mineralogicznego i chemicznego składu gleby, zwłaszcza od zawartości kaolinitu oraz tlenków żelaza i glinu (Lichtenwalder, 1923; Mattson 1927. McIntire, 1945; Schofield i Samson, 1954; Ensminger 1954, 1958; Chao, 1962b). Szczególnie wysoką pojemność sorpcyjną wykazuje bezwodny Al_2O_3. Sorbuje on znacznie więcej siarczanów niż pozostałe minerały ilaste. Zupełnie inaczej rzecz przedstawia się z wodorotlenkami żelaza — minerały te sorbują zaledwie niewielkie ilości siarczanów. Pośrednie miejsce między Al_2O_3 a Fe_2O_3 zajmuje kaolinit.

Właściwości sorpcyjne gleb w stosunku do siarczanów zależą ponadto od pH, zawartości niektórych kationów wymiennych i jonów fosforanowych, stężenia siarczanów, czasu trwania kontaktu roztworu zawierającego siarczany z ośrodkami adsorbującymi oraz rodzaju kationów związanych z jonami siarczanowymi (Lichtenwalder, 1923; Joffe i McLean, 1927; Mattson, 1931; McIntire, 1945; Ensminger, 1954, 1958; Kamparath, 1956; Chao, 1962a, 1962b, 1963, 1964; Chang i Thomas, 1963; Chao, Harward, Fang, 1964). Stwierdza się istnienie prostej, w przybliżeniu, zależności między obniżeniem pH, a wzrostem sorpcji siarczanów. Zjawisko to tłumaczy się tworzeniem ośrodków zatrzymywania anionów poprzez neutralizację grup hydroksylowych (Mattson, 1931; Kamparath, 1956). W wypadku gleb o wyjątkowo dużej pojemności sorpcyjnej w stosunku do siarczanów wpływ pH nie odgrywa większej roli (Chao, 1962b). Wyniki doświadczeń nad wpływem kationów wymiennych wykazują, że największa sorpcja zachodzi przy nasycaniu kompleksu kationami glinu,

następne miejsce zajmuje gleba w stanie naturalnym, po czym gleby wysycone kationami Ca, K i NH_4. Stwierdzić można, że najsilniejszy dodatni wpływ na wielkość sorpcji mają kationy trójwartościowe, a następnie dwu- i jednowartościowe. Wpływ trój- i dwuwartościowych jonów można tłumaczyć obniżeniem potencjału kinetycznego cząstek koloidalnych, dzięki czemu następuje zmniejszenie odpychania między anionem siarczanowym a ujemnie naładowaną cząstką koloidu (Chao, 1963). Wapnowanie oraz stosowanie nawozów zawierających jony fosforanowe powoduje spadek sorpcji jonów siarczanowych. Wpływ wapnowania pozostaje w związku z podwyższeniem pH, jony fosforanowe wykazują natomiast zdolność wypierania jonów siarczanowych z kompleksu sorpcyjnego (Lichtenwalder, 1923; Joffe i McLean, 1927; McIntire, 1945; Ensminger, 1954, 1958). Stwierdzono również (Chang i Thomas, 1963; Chao, 1963), że pewien wpływ na ilość zaadsorbowanych jonów siarczanowych ma czas kontaktu roztworów z glebą, ich stężenie oraz rodzaj kationów towarzyszących. Im dłuższy czas trwania kontaktu oraz im większe stężenie jonów siarczanowych tym większa adsorpcja. Sorpcja siarczanów rośnie wraz ze wzrostem stężenia roztworów soli w następującej kolejności kationów: Na_2SO_4, $(NH_4)_2\ SO_4$, K_2SO_4, Ca_2SO_4, przy czym różnice występowały wyraźnie przy większych stężeniach siarczanów, a malały przy zmniejszaniu stężenia, zanikając prawie zupełnie poniżej 25 mg S/1 (Chao, 1963).

Badania wzajemnego oddziaływania jonów w glebie (Joffe i McLean, 1927) wykazały, że aniony siarczanowe i fosforanowe wpływają ograniczająco na rozpuszczalność glinu.

Na podstawie badań równowagi mieszanin zawierających jony SO_4^{2-} i Cl^- oraz K_2SO_4 (Chang i Thomas, 1963) wysunięto pewne sugestie dotyczące mechanizmu sorpcji siarczanów przez gleby, które w pewnym stopniu wyjaśniają poczynione poprzednio obserwacje:

Glin związany z minerałem ilastym ulega hydrolizie, której produktem jest jon wodorowy uwolniony z wody

$yK^+ + Al$ — minerał ilasty $+ yH_2O \rightarrow Al_x\ (OH)_y$ — minerał ilasty + (z K_2SO_4)
$+ yH$.

Równocześnie jony SO_4^{2-} zastępują jony $(OH)^-$ z błonek $R_x\ (OH)_y$ znajdujących się na powierzchni minerałów ilastych.

$SO_4^{2-} + R_x(OH)_y$ — minerał ilasty $\rightarrow R\ [(OH)_{y-z}\ (SO_4)_z]$ — minerał ilasty $+ z\ (OH)^-$.

Pozbawione miejsca jony $(OH)^-$ reagują z jonami H^+. W zależności od pH układu kształtuje się przebieg obu reakcji: hydrolizy i wymiany. Gdy pH jest niższe — pozbawiony miejsca jon hydroksylowy jest szybciej neutralizowany. Stwierdzono również, że w zależności od po-

winowactwa wprowadzonych do układu kationów kształtuje się reakcja hydrolizy. Im większe powinowactwo, tym więcej jonów Al^{3+} opuszcza swoje miejsce, co powoduje dalszą hydrolizę. Proces sorpcji siarczanów przebiega tak długo, jak długo zachodzi hydroliza.

Niektóre gleby wykazują wyjątkowo dużą pojemność sorpcyjną względem siarczanów. Dokładne ich przebadanie (Chao, 1962b) doprowadziło do stwierdzenia, że nie wykazują one maksimów adsorpcji, ani określonej pojemności wymiennej względem anionów. Ponadto „zaadsorbowane" przez te gleby siarczany ulegają bardzo łatwo desorpcji. Doświadczenie wykazało, że już przy pierwszym przemyciu wodą usunięto do 45% całości zaadsorbowanych uprzednio jonów. Sugeruje to odrębność mechanizmu sorpcji siarczanów w omawianych glebach.

Kończąc omawianie zagadnienia sorpcji siarczanów nie sposób pominąć interesującej i nie wyjaśnionej dotychczas prawidłowości stwierdzonej przez Jordana i Reisenauera (1957): Niższe warstwy gleb południowo-zachodnich stanów (Ameryki Północnej) wykazują tendencje do gromadzenia (wypłukanych z górnych warstw) siarczanów, podczas gdy gleby stanów północno-zachodnich tej właściwości nie przejawiają.

W literaturze spotyka się również problemy związane z występowaniem gleb zawierających nadmiar siarki, bądź gleb, w których siarka daje połączenia toksyczne dla roślin.

Na terenach podmokłych i okresowo za wilgotnych obserwuje się niekiedy nagromadzenie siarki organicznej i siarczanowej. Zjawisko to związane jest z występowaniem utworów gytiowych reprezentujących początkowe stadium rozwojowe (Wiklander 1950). Gleby siarczanowe występują na niektórych obszarach polodowcowych Szwecji (Johansson, 1959) i Finlandii (Purokoski, 1959a, 1959b). Pod wpływem wapnowania gleby te przekształcają się w tereny urodzajne. Rolę wapnowania w tym procesie tłumaczy White (1959) stymulowaniem przez wapno tworzenia się mineralnych połączeń siarki, podlegających łatwo wymywaniu.

W okresie nadmiernego uwilgotnienia, kiedy w glebie panują warunki beztlenowe, przemiana nieorganicznych połączeń siarki zachodzi w kierunku ich redukcji, w wyniku której wytwarzają się znaczne nieraz ilości toksycznego dla roślin siarkowodoru. Zjawisko to jest niebezpieczne na terenach podlegających okresowym zalewom na przykład: pola ryżowe, obszary depresyjne i okresowo podmokłe. Na terenach Polski z podobnymi zjawiskami spotykamy się głównie w glebach aluwialnych, a szczególnie na terenie Żuław.