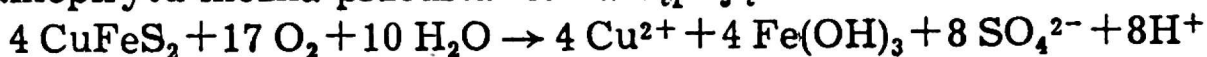


EUGENIUSZ GORLACH
Akademia Rolnicza w Krakowie

PRZEMIANY MIEDZI W GLEBIE W ASPEKTCIE JEJ DOSTĘPNOŚCI DLA ROŚLIN *

W naturalnych warunkach przeważająca ilość miedzi w glebie pochodzi ze skały macierzystej. W procesie wietrzenia skały zawarte w niej minerały miedziowe ulegają częściowemu lub całkowitemu rozkładowi z wydzieleniem rozpuszczalnych form miedzi [8]. Na przykład rozkład chalkopiryty można przedstawić następująco:



Z rozpuszczalnych związków miedzi mogą tworzyć się wtórne minerały miedziowe obejmujące tlenki, węglany, siarczany i chlorki miedzi. Poza tym miedź uwolniona w procesie wietrzenia skał i minerałów oraz miedź dostająca się do gleby z zewnątrz może wchodzić w szereg innych połączeń z różnymi mineralnymi i organicznymi składnikami glebowymi [2, 7, 10].

Występują duże trudności w ilościowym określeniu poszczególnych form miedzi w glebie [6]. Miedź w glebie nie tworzy bowiem takich związków, które można by łatwo rozdzielać i oznaczać analitycznie. Z metod proponowanych do oznaczania różnych form jej połączeń w glebie najszerzej jest znana metoda McLarena i Crawforda [9]. Według tej metody wyróżnia się następujące formy miedzi:

1. Cu—rozwostru glebowego i Cu—łatwo wymienną. Te formy miedzi oznacza się przez ekstrakcję 0,05 M roztworem CaCl_2 (Cu- CaCl_2);
2. Cu—specyficznie związaną na koloidach mineralnych. Oznacza się ją z różnicy między Cu—rozpuszczalną w 2,5% CH_3COOH i 0,05 M CaCl_2 (Cu- CH_3COOH);
3. Cu—specyficznie związaną przez materię organiczną. Określa się ją przez ekstrakcję 0,1 M roztworem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$);
4. Cu—zaokludowaną na wolnych tlenkach metali, głównie Fe i Mn. Oznacza się ją przez ekstrakcję buforem szczawianowym o pH 3,25, po uprzednim usunięciu miedzi rozpuszczalnej w roztworze pirofosforanu (Cu—szczaw.).

* Referat wygłoszony na plenarnym posiedzeniu Komitetu Gleboznawstwa i Chemii Rolnej PAN w dniu 28 listopada 1985 r.

Tabela 1

Niektóre podstawowe właściwości wierzchniej warstwy (0—10 cm) gleb i zawartość w nich różnych form Cu w liczbach względnych w 1971 r. i po 12 latach (1982 r.) użytkowania łąk [4]
(w nawiasach Cu w mg/kg gleby)

Właściwości gleby	Gleba I		Gleba II	
	1971	1982	1971	1982
Cząstki < 0,02 mm (‰)	12	—	39	—
Pojemność sorpcyjna (T) me/100 g	6,8	—	39,9	—
pH — KCl	4,4	3,7	5,7	4,4
Materia organiczna (‰)	1,3	1,1	5,8	3,8
Cu—całkowita	100 (4,3)	100 (4,6)	100 (17,5)	100 (17,6)
Cu—CaCl ₂	0,7	0,8	0,5	0,2
Cu—CH ₃ COOH	2,9	1,8	1,4	0,6
Cu—Na ₄ P ₂ O ₇	24,9	44,9	30,1	40,3
Cu—szczaw.	49,6	22,0	43,1	35,6
Cu—poz.	21,9	30,5	24,9	23,3

5. Cu—występującą w minerałach pierwotnych i wtórnych oraz w innych formach pozostałą po wszystkich wcześniejszych ekstrakcjach (Cu—poz.).

Udział miedzi w wymienionych formach zależy od właściwości gleby i może zmieniać się w czasie (tab. 1). Gleby użyte do badań pobrano z dwóch intensywnie użytkowanych łąk. Różniły się one między sobą zarówno genezą powstania, jak i fizyko-chemicznymi właściwościami, w tym zawartością miedzi.

W 1971 r. najwięcej miedzi w obu glebach występowało w formie zaokludowanej na wolnych tlenkach metali (Cu—szczaw.), następnie we frakcji związanej z materią organiczną (Cu—Na₄P₂O₇) i w postaci pierwotnych i wtórnych minerałów (Cu—poz.). W wyniku 12-letniego użytkowania łąk w warunkach intensywnego nawożenia NPK nastąpiły, chociaż w stopniu niejednakowym, zmiany zawartości badanych form miedzi w glebie. Są one największe w odniesieniu do Cu—związanej z materią organiczną i Cu—zaokludowanej na wolnych tlenkach metali. W glebie I ilości Cu—Na₄P₂O₇ wzrosła 2-krotnie, a zawartość Cu—rozpuszczalnej w buforze szczawiovym zmniejszyła się o prawie 50% w porównaniu z glebą wyjściową. Podobne zależności wystąpiły w glebie II, w nieco mniejszym zakresie w odniesieniu do Cu—Na₄P₂O₇ i Cu—szczaw., a większe w przypadku Cu—CaCl₂ i Cu—CH₃COOH.

Obserwowane zmiany zawartości badanych form miedzi są prawdopodobnie związane ze zmianami innych właściwości gleb, a przede wszystkim ich kwasowości. Zakwaszenie gleby I zwiększyło się z pH 4,4 do 3,7, a gleby II z pH 5,7 do 4,4. Jak wiadomo w kwaśnym środowisku wolne tlenki metali ulegają rozpuszczeniu. W takich warunkach następuje uwalnianie zaokludowanej miedzi i jej przejmowanie przez substancje próchniczne. Wobec tego, że gleba I uległa w ciągu 12 lat użytkowania łąki większemu zakwaszeniu aniżeli gleba II, dlatego też w tej glebie obserwuje się znacznie większe zmniejszenie ilości Cu—zaokludowanej na tlenkach metali, a wzrost zawartości Cu—związanej specyficznie z materią organiczną.

Najbardziej ruchliwą w glebie, jak i najłatwiej dostępną dla roślin jest miedź roztworu glebowego. Jednakże stężenie Cu w roztworze glebowym jest na ogół bardzo małe. Jeżeli nawet wprowadzi się do gleby miedź w formie jonowej, to w krótkim czasie ulega ona prawie w całości związaniu przez stałą fazę gleby. Dłużej może ona pozostać w roztworze glebowym tylko w postaci chelatów (tab. 2).

Tabela 2

Sorpcja Cu w glebie wyrażona w % Cu dodanej [1]

Związek miedziowy	Stabilność log K	Sorpcja Cu po	
		2 h	5 dniach
CuSO ₄	—	99,4	99,8
Nitrylotrójoctan Cu	12,3	44,5	81,5
Etylenodwuaminoczteroctan Cu	18,3	7,3	67,6
1, 2-dwuaminocykloheksano- czteroctan	21,3	5,3	26,1

Tabela 3

*Zawartość Cu (w ppm) w suchej masie części nadziemnych rzepaku
zależnie od terminu wykonania nawożenia miedziowego [3]*

Nr gleby	Kontrola bez CuSO ₄	CuSO ₄ zastosowany przed siewem rzepaku na dni				
		1	95	252	490	680
I	5,2	6,8	—	—	6,1	5,8
II	7,3	10,5	13,8	14,0	12,5	12,0
III	6,1	8,6	9,1	9,3	8,9	8,5
IV	9,1	19,1	17,7	20,1	20,1	19,0
V	5,4	6,5	7,8	7,9	7,0	6,7
VI	6,7	14,1	14,5	17,5	15,7	17,5
Srednia	6,6	10,9	12,2	13,8	11,7	11,6

Na bardzo szybkie przechodzenie miedzi rozpuszczalnej w połączenia mniej przyswajalne wskazują też badania nad wpływem czasu inkubacji CuSO_4 z glebą przed wysiewem nasion na pobieranie Cu przez rośliny (tab. 3). Doświadczenie zostało przeprowadzone z 6 różnymi glebami w wazonach styropianowych o pojemności 1 dm³. Obejmowało obiekt bez nawożenia Cu (kontrola) oraz 5 obiektów z różnym terminem stosowania siarczanu miedzi przed wysiewem nasion rzepaku. Rzepak zebrano w 42 dniu wegetacji.

Zastosowane nawożenie miedziowe, niezależnie od terminu jego wykonania, spowodowało wzrost zawartości miedzi w roślinach na wszystkich 6 glebach. Zróznicowany czas inkubacji CuSO_4 z glebą (1—680 dni) nie wywierał większego wpływu na kształtowanie się przyswajalnych form Cu w glebie. Badania te wskazują, że miedź zastosowana w formie rozpuszczalnej w wodzie przechodzi w połączenia mniej dostępne dla roślin w krótkim czasie po jej wprowadzeniu do gleby. Dalsze reagowanie siarczanu miedziowego z glebą nie wywiera już większego wpływu na kształtowanie się zawartości jej form dostępnych dla roślin. Potwierdzają to również wyniki badań nad następczym działaniem siarczanu miedzi w 12-letnich doświadczeniach łąkowych (tab. 4).

Doświadczenia przeprowadzono na glebach, których właściwości podane są w tabeli 1. Siarczan miedzi zastosowano jednorazowo na wiosnę 1973 r. w ilości 24 kg Cu na hektar. Reakcja runi łąkowej na bezpośrednie i następcze działanie siarczanu miedzi mierzona wzrostem zawartości Cu w roślinach była niejednakowa na obu glebach. Jest ona znacznie większa na glebie I (lekkiej) aniżeli na glebie II (ciężkiej). Zawartość Cu w roślinach w wyniku zastosowanego mikronawozu miedziowego na glebie I zwiększyła się średnio w 12-letnim okresie o 70%, a na glebie II o 22% i nie obserwuje się zmniejszania następczego efektu

Tabela 4

Średnia roczna za 3-letnie okresy zawartość Cu w ppm w suchej masie runi łąkowej w latach 1973—1984 [5]

Lata	Gleba I		Gleba II	
	Nawożenie miedziowe			
	O	CuSO_4	O	CuSO_4
1973—75	7,1	10,0	7,9	9,2
1976—78	6,8	12,0	8,3	9,9
1979—81	6,2	10,7	7,5	9,5
1982—84	5,2	10,0	7,3	8,8
Średnia	6,3	10,7	7,7	9,4

działania siarczanu miedzi w miarę upływu czasu. Współczynnik wykorzystania miedzi z zastosowanego nawozu miedziowego jest bardzo niski i wynosi za okres 12 lat 1,75% na glebie I i 1,05% na glebie II. Można więc przypuszczać, że działanie nawożenia miedziowego będzie trwało jeszcze przez długi okres.

Tabela 5

Porównanie zawartości różnych form Cu w warstwie gleby 0—10 cm na obiekcie z CuSO_4 po 10 latach od jego zastosowania z ich ilością na obiekcie bez nawożenia miedzią [4]

Formy Cu w glebie	Gleba I		Gleba II	
	Nawożenie miedziowe			
	O	CuSO_4	O	CuSO_4
	Cu w mg/kg gleby			
Cu—całkowita	4,6	18,2	17,6	39,1
Cu— CaCl_2	0,04	0,58	0,04	0,16
Cu— CH_3COOH	0,08	2,02	0,11	0,70
Cu— $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2,07	9,63	7,09	19,2
Cu—szczaw.	1,01	3,89	6,27	15,6
Cu—poz.	1,40	2,08	4,09	3,4

W tabeli 5 zamieszczono wyniki, uzyskane w omawianych doświadczeniach, dotyczące zawartości różnych form Cu w glebach po 10 latach od nawożenia miedziowego. Największa ilość Cu z zastosowanego mikronawozu, a nie pobrana przez rośliny, przeszła w obu glebach do frakcji związanej specyficznie z materią organiczną. Udział tej frakcji miedzi wynosi 54% w glebie I i 49% w glebie II. Odpowiednie wartości na obiekcie bez nawożenia miedziowego są nieco mniejsze i wynoszą: 45% i 40%. Relatywnie najbardziej wzrosła w wyniku zastosowania siarczanu miedzi zawartość Cu- CaCl_2 i Cu- CH_3COOH , czyli form miedzi stosunkowo dobrze dla roślin przyswajalnych. Wzrost ten w glebie I — lekkiej jest znacznie większy niż w glebie II — ciężkiej. Znalazło to odzwierciedlenie w zawartości Cu w roślinach (tab. 4).

Przedstawione wyniki badań wskazują, że miedź wprowadzona do gleby w formie siarczanu miedziowego w ciągu kilku godzin ulega prawie w całości związaniu przez stałą fazę gleby. Dalszy kontakt siarczanu z glebą nie wywiera już większego wpływu na jej dostępność dla roślin. Istnieje więc możliwość stosowania mikronawozów miedziowych nawet w formie rozpuszczalnej w wodzie z przeznaczeniem, zależnie od dawki, na kilka lub kilkanaście lat bez obawy nadmiernego pobrania miedzi przez rośliny w pierwszym roku po nawożeniu, a słabszego działania w latach następnych.

LITERATURA

1. Beringer H.: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd. 100, 22, 1963.
2. Ellis B. J., Knezek B. D. i in.: Micrometrients in Agriculture Soil. Sci. Soc. Amer., Inc. 1972, Madison, Wisconsin, USA 59—78.
3. Gorlach E., Gorlach K.: Acta Agr. et Silv., ser. Agr. (XVIII) 1, 52—65, 1978.
4. Gorlach E., Gambuś F., Jasiewicz Cz.: Zesz. Nauk AR w Krakowie, nr 185, 29—37, 1984.
5. Gorlach E. i wsp.: Dynamika i zawartość przyswajalnych form miedzi i molibdenu w glebie. Maszynopis. Katedra Chemii Rolnej AR w Krakowie, 1985.
6. Grimme H.: Z. für Pflanzenernähr. u. Bodenkd. 116/3, 1967.
7. James R.O.: Copper reactions with inorganic components of soils including uptake by oxide and silicate minerals, in: Copper in Soils and Plants, ed. by J.F. Loneragen et al., Academic Press, Sydney—New York—London—Toronto—San Francisco, 47—68, 1981.
8. McBride M.B.: Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil, in: Copper in Soils and Plants, ed. by J.F. Loneragen et al., Academic Press, Sydney—New York—London—Toronto—San Francisco 25—45, 1981.
9. McLaren R.G., Crawford D.V.: The J. Soil Sci. 24, 172—181, 1973.
10. Stevenson F.J., Fitch A.: Reactions with organic matter, in: Copper in Soils and Plants, ed. by J.F. Loneragen et al., Academic Press, Sydney—New York—London—Toronto—San Francisco, 69—95, 1981.