

## WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW GLEBOWYCH NA ZAWARTOŚĆ ROZPUSZCZALNYCH MIKROELEMENTÓW (Cu, Mo, Zn) w RĘDZINACH WĘGLANOWYCH

*Anna Myszka, Józef Ochał, Maria Janowska*

Instytut Gleboznawstwa i Chemii Rolnej AR, Lublin

Przedstawiona praca jest kontynuacją badań nad zawartością i rozmieszczeniem rozpuszczalnych mikroelementów w rędzinach węglanowych. Wcześniej opublikowane materiały dotyczą boru i manganu [10], obecnie przedstawiamy wyniki dla miedzi, cynku i molibdenu.

### MATERIAŁY I METODYKA

Badania przeprowadzono na próbkach glebowych zebranych z terenu woj. lubelskiego. Reprezentują one rędziny różnych stadiów rozwojowych, wytworzone ze zróżnicowanych petrograficznie osadów kredy górnej. Ogólną charakterystykę badanych gleb oraz wyniki analiz podstawowych podano w poprzedniej publikacji [10].

Do ekstrakcji mikroelementów zastosowano następujące roztwory: dla miedzi — 0,02M EDTA w 0,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [4], dla cynku — 1n  $\text{KCl}$  [9] oraz dla molibdenu — 0,5n  $\text{NH}_4\text{OH}$  w 1%  $\text{KCl}$  [12]. Ilościowe oznaczenia przeprowadzono metodami kolorymetrycznymi: Cu — karbaminianową, Zn — ditizonową, molibden — rodankową.

Badaniami objęto próbki gleb z warstwy ornej (poziomy genetyczne  $A_1$ ) i  $A_1$ ) oraz z podglebia (poziomy genetyczne  $A_1$ ,  $A_1/C$ ,  $B/C$  lub zwierzelina z poziomu  $C$  rędzin inicjalnych). W mniejszym zakresie oznaczono mikroelementy w próbkach glebowych z poziomów zalegających głębiej (40-60 cm). Na podstawie cyfr granicznych, przystosowanych do użytych odczynników ekstrakcyjnych [4, 11, 12], przeprowadzono wycenę zasobności gleb w badane mikroelementy. Za pomocą współczynników korelacji i regresji oceniono statystycznie wpływ niektórych czynników glebowych

(zawartość próchnicy, węglanów, w niewielkim zakresie frakcji ilastej zdekalcytowanego materiału glebowego oraz odczynu) na zawartość form rozpuszczalnych.

#### WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Tabela 1 przedstawia w sposób syntetyczny wyniki dotyczące miedzi. Zawartość miedzi w badanych rędzinach waha się w granicach 0,5-3,8 ppm (śr. 1,5 ppm) w warstwie ornej oraz od 0,3 do 4,1 ppm (śr. 1,32 ppm) w podglebiu. Z wartości średnich widać, że zawartość miedzi rozpuszczalnej jest niższa w podglebiu i spada wraz z głębokością; dla 13 próbek z głębszych warstw wahania wynoszą 0,1-3,8 ppm (śr. 1,19). Spadek zawartości miedzi wraz z głębokością stwierdziła również Czarnowska [3] w glebach wytworzonych z glin zwałowych oraz Piotrowska [13] w glebach wytworzonych z lessów.

Znalezione zawartości miedzi leżą w granicach ilości Cu ekstrahowanej za pomocą EDTA z gleb niewęglanowych [za 1,13]. Dolna granica jest jednak znacznie wyższa niż dla gleb mineralnych innego pochodzenia.

Przedstawione wyniki wykazały, że zawartość rozpuszczalnej miedzi uzależniona jest od stadium ewolucyjnego rędzin. Najwięcej tego składnika stwierdzono w poziomie akumulacyjnym rędzin czarnoziemnych i właściwych, nieco mniejszą zawartość wykazały w tym poziomie rędziny brunatne i inicjalne. Wpływ procesu glebotwórczego na zawartość Cu rozpuszczalnej w podglebiu badanych rędzin zaznaczył się najwyraźniej między rędzinami inicjalnymi a właściwymi i czarnoziemnymi.

Wpływ petrograficznego zróżnicowania osadów kredowych na zawartość miedzi wystąpił w podglebiu. Rędziny inicjalne, właściwe i czarnoziemne, pochodzące z Padołu Zamojskiego, wykazały w tym poziomie znacznie wyższe ilości miedzi niż rędziny analogicznych stadów rozwojowych Pagórów Chełmskich.

W tabeli 1 podano wycenę zasobności badanych rędzin w miedź rozpuszczalną. Wykonano ją na podstawie cyfr granicznych opracowanych przez Henriksena i Jensena [4] dla wyciągu 0,02M EDTA w 0,5%  $\text{HN}_4\text{Cl}$ . Stwierdzono, że z 96 przebadanych próbek gleb z warstwy ornej 80% wykazuje zasobność dobrą, 18,05% średnią a tylko 1,05% złą. Dla próbek z podglebia odpowiednie cyfry przedstawiają się następująco: 64,15, 26,41 i 9,43 procent. Na 13 próbek pobranych z warstw głębszych 4 miało zasobność dobrą, 3 — średnią, a 6 — złą. Ocena wykazała więc stosunkowo dobry stan zasobności warstwy ornej i podglebia. Podobne stwierdzenia spotykamy w piśmiennictwie zagranicznym. Hodgson i wsp. [5] donoszą, że w zachodniej części USA rośliny uprawiane na glebach węglanowych wykazują często niedobory cynku, podczas gdy brak miedzi występuje

Tabela 1

Zawartość rozpuszczalnej miedzi (w ppm) w badanych rędzinach

Kraina Fizjograficzna	Warstwa orna (poziom $A_1$ , $A_1$ )			Podglebie (poziom $A_1$ , $A/C$ ) C rędzin inicjalnych						
	liczba próbek	wahania średnie	zasobność (liczebność przedziałów)			liczba próbek	wahania średnie	zasobność (liczebność przedziałów)		
			D	S	Z			D	S	Z
Rędziny inicjalne										
Padół Zamojski	7	0,9-1,6 1,35	6	1	—	6	0,3-1,7 0,98	3	2	1
Pagóry Chełmskie	6	0,6-1,3 1,08	4	2	—	2	0,25-0,8 0,52	—	1	1
Rędziny właściwe										
Padół Zamojski	9	0,75-2,6 1,56	7	2	—	5	0,8-4,1 1,95	3	2	—
Pagóry Chełmskie	26	0,5-3,2 1,36	19	6	1	12	0,7-3,15 1,23	7	5	—
Kotlina Chodelska	12	0,4-3,0 1,6	9	3	—	5	0,4-1,9 1,16	3	—	2
Pobuże	1	1,45	1	—	—	1	1,2	1	—	—
Rędzina czarnoziemne										
Padół Zamojski	9	1,45-2,85 1,84	9	—	—	9	1,2-3,15 1,87	9	—	—
Pagóry Chełmskie	10	1,05-3,8 1,82	10	—	—	4	0,7-2,1 1,28	2	2	—
Pobuże	6	1,05-1,6 1,27	6	—	—	2	1,2-1,6 1,4	2	—	—
Rędziny brunatne										
Padół Zamojski	1	1,85	1	—	—	1	1,30	1	—	—
Pagóry	9	0,85-3,0 1,40	5	4	—	6	0,3-2,53 1,33	3	2	1

D — zasobność dobra,  
S —           średnia,  
Z —       ,,   zła.

bardzo rzadko. W ZSRR [za 6] brak miedzi przyswajalnej występuje głównie w glebach torfowych oraz w glebach o lekkim składzie mechanicznym. Wiąże się to z reakcjami uwstęchniania w glebach torfowych, a słabymi zdolnościami sorpcyjnymi w glebach lekkich.

Syntetyczne zestawienie wyników dla cynku wymiennego przedstawia tabela 2. Zawartość cynku wymiennego waha się w granicach 0,070-0,812 ppm (śr. 0,241) w warstwie ornej oraz 0,050-0,612 ppm (śr. 0,185) w podglebiu. Wartości średnie, jak też rozmieszczenie cynku w poszczególnych glebach wykazuje, że zawartość jego, podobnie jak i miedzi, jest wyższa w warstwie ornej niż w podglebiu. Analiza próbek z poziomów głębszych wykazała dalszy spadek ilości cynku wymiennego. Podobne prawidłowości stwierdził Peiwe [za 6] dla gleb Łotwy, co tłumaczy biologiczną akumulacją Zn w warstwach powierzchniowych gleb.

Stwierdzone w badanych rędzinach ilości cynku wymiennego są w zasadzie bardzo zbliżone do ilości przedstawionych w pracy Kotera i wsp. [9] dla różnych gleb mineralnych, nielitogenicznych. Należy jednak zaznaczyć, że średnie wartości znalezione przez nas odpowiadają raczej dolnej granicy wahań ilości cynku wymiennego, występującego w glebach mineralnych niewęglanowych. Jeżeli wziąć pod uwagę obojętny, a nawet alkaliczny charakter gleb węglanowych, jest to zgodne z dotychczasowym rozeznaniem, że wraz ze wzrostem pH maleje ilość cynku przyswajalnego w glebach [za 6, 8]. Poza tym obecność węglanu wapnia może być bezpośrednią przyczyną małej rozpuszczalności Zn w rędzinach węglanowych. Navrot i Ravikovitsch [11] wykazali, że obecność znacznej ilości  $\text{CaCO}_3$  we frakcji ilastej gleb prowadzi do wytrącania nierozpuszczalnych związków —  $\text{ZnCO}_3$ ,  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$  i znacznie obniża wykorzystanie przez rośliny cynku nawozowego. Według tych autorów rędziny różnego pochodzenia, zawierające poniżej 2% „carbonate clay” i mniej niż 10%  $\text{CaCO}_3$  ogólnego, w małym stopniu uwstęchniają cynk dostarczony do gleby.

Hodgson i wsp. [5], Klemm i Bergmann [8] oraz Katalymow [6] donoszą, że spośród różnych gleb mineralnych rędziny węglanowe charakteryzują się niską zawartością rozpuszczalnego cynku. Wpływ skały macierzystej i stadium rozwojowego gleb na zawartość wymiennego cynku zaznaczył się mniej wyraźnie niż w przypadku rozpuszczalnej miedzi. Jedynie rędziny właściwe Kotliny Chodelskiej wykazały wyższą zawartość Zn wymiennego w warstwie ornej, a zwłaszcza w podglebiu, niż rędziny pochodzące z Padołu Zamojskiego i Pagórów Chełmskich.

W tabeli 2 przedstawiono stan zasobności badanych rędzin w cynk wymienny. Ze względu na brak liczb granicznych, określających potrzeby roślin w stosunku do Zn wymiennego ekstrahowanego 1n KCl, wycenę zasobności przeprowadzono w oparciu o dane przytoczone w pracy Na-

Tabela 2

Zawartość wymiennego cynku (w ppm) w badanych rędzinach

Kraina Fizjograficzna	Warstwa orna (poziom $(A_1)$ , $A_1$ )				Podglebie (poziom $A_1$ , $A/C$ ) C rędzin inicjalnych			
	liczba pró- bek	wahania średnie	zasobność (liczebność przedziałów)		liczba pró- bek	wahania średnie	zasobność (liczebność przedziałów)	
			D	Z			D	Z
Rędziny inicjalne								
Padół Zamojski	6	$\frac{0,1-0,3}{0,186}$	2	4	5	$\frac{0,165-0,290}{0,228}$	1	4
Pagóry Chełmskie	6	$\frac{0,085-0,412}{0,243}$	2	4	2	$\frac{0,1-0,1}{0,1}$	2	2
Rędziny właściwe								
Padół Zamojski	9	$\frac{0,2-0,575}{0,302}$	4	5	4	$\frac{0,087-0,237}{0,159}$	2	4
Pagóry Chełmskie	23	$\frac{0,075-0,625}{0,287}$	5	18	12	$\frac{0,05-0,35}{0,149}$	2	10
Kotlina Chodelska	12	$\frac{0,110-0,812}{0,314}$	6	6	5	$\frac{0,137-0,60}{0,259}$	1	4
Pobuże	1	0,137	—	1	1	0,150	—	1
Rędziny czarnoziemne								
Padół Zamojski	9	$\frac{0,2-0,765}{0,322}$	4	5	9	$\frac{0,05-0,612}{0,226}$	4	5
Pagóry Chełmskie	10	$\frac{0,112-0,6}{0,288}$	4	6	4	$\frac{0,075-0,425}{0,181}$	1	3
Pobuże	7	$\frac{0,025-0,375}{0,205}$	3	4	2	0,05; 0,162	—	2
Rędziny brunatne								
Padół Zamojski	1	0,235	—	1	1	0,262	1	—
Pagóry Chełmskie	9	$\frac{0,1-0,4}{0,240}$	4	5	6	$\frac{0,051-0,287}{0,160}$	1	5

D — zasobność dobra, Z — zasobność zła.

vrota i Ravikowitscha [11], ustalone dla cynku rozpuszczalnego w 1n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Stwierdzone przez nas ilości cynku w badanych rędzinach są bardzo zbliżone do ilości, jakie wymienieni autorzy znaleźli w wyciągu 1n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  w glebach wytworzonych z miękkiej kredy, deficytowych pod względem zasobności w dostępny cynk. W badaniach swoich autorzy ci ustalili, że reakcja pomidorów na dodatek cynku do gleb węglanowych występowała w przypadkach, gdy zawierały one mniej niż 0,25 ppm Zn rozpuszczalnego w 1n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

W świetle tych danych z 93 próbek gleb warstwy ornej 34, tj. 36,5%, wykazuje zasobność dobrą. Z 50 próbek pochodzących z podglebia — 11, czyli tylko 22%, charakteryzuje się dobrą zasobnością. Stwierdziliśmy więc złą zasobność warstwy ornej i podglebia badanych rędzin węglanowych w przyswajalny dla roślin cynk. Podobne stwierdzenia odnośnie do gleb węglanowych spotykamy w publikacjach Klemma i Bergmanna [8], Katalymowa [6] oraz Hodgsona i wsp. [5].

Tabela 3

Zawartość rozpuszczalnego molibdenu w badanych rędzinach

Stadium ewolucyjne rędzin	Warstwa orna		Podglebie	
	liczba próbek	wahania średnie	liczba próbek	wahania średnie
Inicjalne	4	0,008-0,020 0,015	2	ślady, do 0,04
Właściwe	14	ślady, do 0,065 0,024	11	0,008-0,053 0,022
Czarnoziemne	11	ślady, do 0,055 0,030	7	ślady, do 0,040 0,025
Brunatne	7	ślady, do 0,060 0,046	7	ślady, do 0,072 0,038

Tabela 3 przedstawia zawartość molibdenu w badanych rędzinach z uwzględnieniem stadium ewolucyjnego gleb. Ilość rozpuszczalnego molibdenu waha się w szerokich granicach. W warstwie ornej stwierdzono od śladów do 0,065 ppm, a w podglebiu od śladów do 0,075 ppm. W ośmiu próbkach pobranych z głębszych poziomów wahania wynoszą 0,012-0,045 ppm. Najniższą zawartość molibdenu stwierdzono w rędzinach inicjalnych, w których średnia dla warstwy ornej kształtuje się na poziomie 0,015 ppm. Stopniowo, wraz z zaawansowaniem procesu glebotwórczego ilość rozpuszczalnego Mo wzrasta w rędzinach właściwych i czarnoziemnych. Najbogatsze w molibden rozpuszczalny (w roztworze 0,5n  $\text{NH}_4\text{OH}$  w 1% KCl) okazały się rędziny brunatne — średnia zawar-

tość wynosiła 0,046 ppm w warstwie ornej i 0,038 ppm w podglebiu. Podobnie jak w przypadku Cu i Zn, zaznaczył się nieznaczny spadek ilości molibdenu w podglebiu w stosunku do jego zawartości w warstwie ornej.

Rozmieszczenie molibdenu rozpuszczalnego w badanych rędzinach nie odbiega od prawidłowości spotykanych w glebach mineralnych niewęglanowych. Wskazują na to materiały opracowane przez Boratyńskiego i wsp. [2].

W dostępnym piśmiennictwie brak jest obszerniejszych danych porównawczych odnośnie do gleb węglanowych. Ruszkowska [14] podała zawartość molibdenu, oznaczoną w wyciągu Grigga, w trzech rędzinach węglanowych. Wynosiła ona: 0,022, 0,035 i 0,088 ppm. W zestawieniu z tymi danymi można stwierdzić, że zastosowany przez nas odczynnik ekstrakcyjny (bardziej przydatny dla gleb węglanowych) rozpuszczał podobne ilości molibdenu co kwaśny roztwór szczawianowy. Z wartości średnich wynika jednak, że w przeważającej liczbie przypadków ekstrahowane były ilości znacznie niższe.

W zestawieniu z ilością Mo, jakie stwierdziła Piotrowska [13] w wyciągu szczawianowym gleb lessowych, górna granica wahań ilości rozpuszczalnego Mo ustalona przez nas dla rędzin węglanowych jest znacznie niższa niż dla gleb lessowych.

Ze względu na zbieżności między ilością molibdenu ekstrahowanego odczynnikami szczawianowym i zastosowanym w naszej pracy roztworem 0,5n NH<sub>4</sub>OH w 1% KCl wycenę zasobności przeprowadzono w oparciu o liczby molibdenowe [14]. Wysokie pH rędzin węglanowych przesądziło o tym, że mimo znacznych wahań wszystkie badane gleby zakwalifikowały się do klasy średniej zasobności. Stwierdzenie to należy jednak przyjąć z pewną rezerwą, ponieważ zgodnie z wynikami badań Ruszkowskiej [14] najlepszą zgodność liczb molibdenowych z testem roślinnym otrzymuje się dla gleb kwaśnych.

Tabela 4 przedstawia zależności funkcjonalne między: procentową zawartością próchnicy, węglanów, frakcji ilastej oraz pH (KCl) a ilością rozpuszczalnej miedzi i cynku w warstwie ornej i w podglebiu badanych rędzin. W tabeli pominięto molibden, ponieważ dla tego mikroelementu nie stwierdzono żadnych zależności. Nie wykluczone, że jest to wynikiem stosunkowo szczupłego materiału analitycznego.

Dla miedzi najwyraźniej zaznaczyła się ujemna korelacja z ogólną zawartością węglanów. Szczególnie wyraźnie wystąpiło to zjawisko w próbkach z podglebia ( $r_{xy} = -0,508$ ), dla których stwierdzono też tendencję do ujemnej zależności z wartością pH.

Ujemną współzależność między ilością Cu a ogólną zawartością węglanów można przypisać bardzo niskiej zawartości miedzi ogólnej w skałach węglanowych. Według Katalymowa [6] zawartość miedzi ogólnej

Tabela 4

Wyniki statystycznej oceny zależności między badanymi czynnikami glebowymi a ilością rozpuszczalnych mikroelementów (Cu, Zn)

Zmienna niezależna	Warstwa orna				Podglebie			
	<i>n</i>	<i>r<sub>xy</sub></i>	poziom istotności	równanie regresji $Y =$	<i>n</i>	<i>r<sub>xy</sub></i>	poziom istotności	równanie regresji $Y =$
Miedź rozpuszczalna (0,02M EDTA, 0,5 NH <sub>4</sub> Cl)								
Próchnica	77	0,138	0,25		44	0,382	0,01	$0,368x + 0,738$
CaCO <sub>3</sub>	86	-0,236	0,05	$-0,0143x +$	39	-0,508	0,001	$-0,03x + 1,911$
pH (KCl)	69	b.z.		$+ 1,635$	41	-0,128		
Fracja ilasta	28	0,159	0,20		n.o.			
Cynk rozpuszczalny (1n KCl)								
Próchnica	74	0,279	0,02	$0,041x + 0,131$	41	0,262	0,10	$0,036x + 0,122$
CaCO <sub>3</sub>	73	-0,117	0,30		39	b.z.		
pH (KCl)	69	b.z.			40	b.z.		
Fracja ilasta	27	b.z.			n.o.			

n.o. — nie oznaczono

b.z. — brak zależności

w wapniakach jest bardzo niska (9 ppm) w porównaniu do zawartości w innych skałach macierzystych (lessy 18, piaskowce 19, gliny 26, bazalty 79 ppm). Strzemski [25] stwierdził, że zasobność wapniaków w składniki pokarmowe jest tym wyższa, im większy w nich procent części niewęglanowej.

Co do zależności między odczynem a ilością miedzi rozpuszczalnej w glebach wypowiedzieli się w swoich pracach Wehrmann i Henkens [za 7] oraz Klemm [7]. Według Wehrmanna i Henkensa pH gleby nie wpływa tak wyraźnie na przyswajalność Cu, jak na przyswajalność Mn, B, Mo. Klemm stwierdził, że tylko w przypadku wysokiej ogólnej zawartości miedzi przyswajalność jej wzrasta wraz ze spadkiem pH.

Z wyników przedstawionych w tabeli 4 widać, że zawartość próchnicy w niewielkim stopniu wpływa dodatnio na ilość ekstrahowanej miedzi. Dla warstwy ornej zależność ta nie została jednak udowodniona statystycznie. W podglebiu natomiast, mimo znacznie niższej liczebności badanych próbek, współczynnik korelacji okazał się istotny przy  $p = 10$  procent. Procentowy udział frakcji ilastej w materiale zdekalcytowanym rzutował w niewielkim stopniu dodatnio na ilość rozpuszczalnej miedzi w warstwie ornej ( $r_{xy} = 0,159$ ).

Klemm [7] podkreśla, że głównym warunkiem dobrej zasobności gleb w Cu przyswajalną są wysokie zdolności sorpcyjne, a więc znaczna zawartość frakcji ilastej i próchnicy. Tylko słabo zhumifikowana substancja organiczna, występująca w glebach torfowych, wiąże miedź nieodwra-



calnie. Przy wysokiej zawartości gliny koloidalnej stwierdził on pozytywny wpływ substancji organicznej na rozpuszczalność miedzi w odczynniku Tamma.

W badaniach/ Piotrowskiej [13] ilość miedzi ekstrahowanej z gleb lessowych za pomocą 0,02M EDTA była tylko w nieznacznym stopniu dodatnio skorelowana z zawartością próchnicy. Również mimo znacznie zróżnicowanego odczynu badanych gleb lessowych nie stwierdziła ona współzależności z odczynem.

Analiza statystyczna nie wykazała wyraźnych zależności między badanymi czynnikami glebowymi a ilością wymiennego cynku. Zaznaczyła się tylko pewna tendencja do dodatniej zależności z procentową zawartością próchnicy zarówno dla próbek z warstwy ornej, jak też z podglebia. Dodatni wpływ substancji próchnicowych na ilość cynku wymiennego w glebach wykazali w swoich badaniach Pejwe i Iwanowa [za 6]. Piotrowska [13] otrzymała wysoki współczynnik korelacji między Zn rozpuszczalnym w 0,1n HCl a zawartością próchnicy w glebach wytworzonych z lessów.

Na zakończenie dyskusji należy stwierdzić, że w krajowym piśmiennictwie spotykamy tylko fragmentaryczne dane na temat zawartości łatwo dostępnych dla roślin mikroelementów w rędzinach węglanowych [za 1 i 2].

#### WNIOSKI

Otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zasobność badanych rędzin w rozpuszczalne mikroelementy (Cu, Mo, Zn) uwarunkowana jest w pierwszym rzędzie stopniem zaawansowania procesu glebotwórczego.

2. Wpływ składu petrograficznego skał węglanowych na zawartość rozpuszczalnych mikroelementów był najwyraźniejszy dla miedzi.

3. Stwierdzono tendencję do wzrostu rozpuszczalności Cu i Zn wraz ze wzrostem zawartości próchnicy.

4. Ilość miedzi w badanym wyciągu glebowym była ujemnie skorelowana z ogólną zawartością węglanów w próbkach z podglebia. W warstwie ornej zaznaczyła się również podobna tendencja.

5. Wycena według liczb granicznych wykazała stosunkowo dobrą zasobność badanych rędzin w odniesieniu do miedzi, średnią dla molibdenu i przewagę złej zasobności dla cynku.

6. Najlepszą zasobnością charakteryzowała się warstwa orna; wraz z głębokością następował spadek zawartości rozpuszczalnych mikroelementów.

## LITERATURA

1. Boratyński K., Roszyk E., Ziętecka M.: Przegląd badań przeprowadzonych w Polsce nad mikroelementami. Cz. I. Bor, miedź i mangan. Roczn. glebozn., t. 22, z. 1, 1971, s. 205.
2. Boratyński K., Roszyk E., Ziętecka M.: Przegląd badań przeprowadzonych w Polsce nad mikroelementami. Cz. II. Cynk, molibden, kobalt, tytan, nikiel, chrom i inne pierwiastki. Roczn. glebozn., t. 23, z. 1, 1972, s. 285.
3. Czarnowska K.: Badania nad rozmieszczeniem Mn, Zn, Cu, Mo w glebach wytworzonych z glin zwałowych. Roczn. glebozn., t. 23, z. 2, 1972, s. 25.
4. Henriksen A., Jensen H. L.: Chemical and microbiological determination of copper in soil. Acta Agrar. Scand., t. 5, 1958, s. 98.
5. Hodgson J. F., Lindsay L., Trierweiler J. F.: Micronutrient cation complexing in soil solution. II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. v. 30, 1966, s. 723.
6. Katalymow M. W.: Mikroelementy i mikroudobrenija. Moskwa-Leningrad 1965, s. 229.
7. Klemm K.: Die Mikronährstoffversorgung der Böden der Bezirke Halle und Magdeburg. 4 Mitteilung: Der Einfluss verschiedener Bodenfaktoren auf den Cu-Gehalt der Ackerböden. A. Thier Archiv b.13, h. 6, 1969, s. 559.
8. Klemm K. H., Bergmann W.: Untersuchung zur Auswahl einer Methode für die Ermittlung der „verfügbaren“ Zu-Gehalt in Böden der DDR. Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk. Bd. 15, h. 10, 1971, s. 831.
9. Koter M., Bardzicka B., Krauze A.: Ocena przydatności niektórych ekstraktów do oznaczania dostępnego cynku w glebach. Roczn. glebozn. t. 15, z. 2, 1965, s. 331.
10. Myszkowa A., Łabuda S., Ochał J.: Wpływ niektórych czynników glebowych na zawartość rozpuszczalnego boru i manganu w rędzinach węglanowych. Pol. J. of Soil Sci., t. 7, z. 2, 1974.
11. Navrot J., Ravikovitch S.: Zinc availability in calcareous soils: III The level and properties of calcium in soils and its influence on zinc availability. Soil Sci. v. 108, No 1, 1969, p. 30.
12. Nowosielski O.: Metody oznaczania potrzeb nawożenia. PWRiL, Warszawa 1968.
13. Piotrowska M.: Rozmieszczenie pierwiastków śladowych w niektórych profilach gleb wytworzonych z lessów Wyżyny Sandomiersko-Opatowskiej. Pam. puł. z. 30, 1967, s. 83.
14. Ruszkowska M.: Badania nad przyswajalnością molibdenu. Cz. III. Próba oznaczania przyswajalnego molibdenu w glebie w oparciu o test roślinny. Pam. puł. z. 33, 1967, s. 53.
15. Strzemski M.: Rędziny węglanowe województwa Kieleckiego. Roczn. Nauk rol. vol. 81-D, 1958, s. 5.