

MIECZYŚLAW KOTER, HENRYK PANAK, WALERIA GRZESIUK, JERZY CHODAŃ

## BADANIA NAD SORPCJĄ SIARCZANÓW PRZEZ NIEKTÓRE SUBSTANCJE PRÓCHNICZNE GLEB ZA POMOCĄ S-35

Katedra Chemii Rolnej WSR Olsztyn. Kierownik — prof. dr M. Koter

Badania przeprowadzone w kraju [9, 13, 14] i za granicą [1, 10, 11, 17, 23, 24] wykazały duży wpływ siarki na plonowanie i skład chemiczny roślin.

Metabolizm siarki w glebach nie jest dokładnie poznany. Wymywanie siarki z gleby jest stosunkowo duże i waha się od 13 do 141 kg/ha [3]. W tym aspekcie badania nad czynnikami wpływającymi na sorpcję siarczanów w glebie nabierają pierwszorzędno znaczenia.

Dotychczasowe badania nad sorpcją siarki w glebach wskazują, że podglebie ma większą zdolność sorbowania  $SO_4$  niż wierzchnie warstwy gleby [6, 19, 26]. Wiąże się to z większą zawartością minerałów ilastych w dolnych warstwach profilu glebowego. Na przykład Neller [19] stwierdził wysoką korelację ( $r = 0,82$ ) pomiędzy zawartością siarczanów w profilu glebowym a ilością frakcji ilastych. Według Ensmingera [6] jednym z czynników posiadających duże zdolności sorpcyjne w stosunku do  $SO_4$  jest tlenek glinu. Badania nad sorpcją anionów  $PO_4$ ,  $SO_4$  i  $Cl$  przez czyste minerały glebowe przeprowadzili również Schell i Jordan [20]. Badane minerały sorbowały siarczany w mniejszym stopniu niż fosforany, a w większym stopniu niż chlorki. Z badań Tichowej wynika [22], że największy wpływ na sorpcję  $SO_4$  w glebie posiada kation  $Ba^{++}$ . Inne kationy można uszeregować w następującej kolejności:  $Fe > H > Ca > Na$ . Według autorki duży wpływ na sorpcję siarczanów ma także ilość i jakość cząstek ilastych w glebie. Cząstki ilaste z gleby biellicowej sorbowały na przykład 6,5 raza więcej  $SO_4$  niż części ilaste z czarnoziemiu wylugowanego.

Również badania Chao Tsun Tien i współpracowników [5] wskazują na udział kationów w procesie sorbowania anionu  $SO_4$  przez gleby. W ich badaniach sorpcja siarczanów wzrastała wraz ze wzrostem warto-

ściowości kationu, którym gleba była nasycona ( $Al > Ca > K$ ). Według tych autorów szczególne znaczenie w sorpcji  $SO_4$  przez gleby ma pH. Wraz ze wzrostem zakwaszenia gleb (od pH 7 do 3) wzrastała ich zdolność do sorbowania  $SO_4$ , przy czym największą sorpcję obserwowano przy pH od 5 do 3. Zwiększenie ilości zasorbowanych siarczanów przez gleby przy równoczesnym obniżeniu pH stwierdzili także K a m p r a t h i inni [12]. Natomiast w badaniach Williamsa i Steinbergsa [26] oraz Neller a [19] nie obserwowano dodatniej korelacji pomiędzy pH gleb a sorpcją anionu siarczanowego w naturalnym układzie glebowym.

Poza kationami znaczny wpływ na sorpcję  $SO_4$  przez gleby może mieć zawartość jonu fosforanowego. Wskazują na to badania E n s m i n g e r a [6] i K a m p r a t h a [12]. Autorzy ci obserwowali zmniejszenie się sorpcji  $SO_4$  w obecności fosforanów. Wynika z tego, że anion fosforanowy posiada zdolność wypierania  $SO_4$  z kompleksu sorpcyjnego gleby. W związku z tym S p e n c e r i F r e n e y [21] oraz W i l i a m s i S t e i n b e r g s [26] zalecają stosowanie roztworu fosforanowego do ekstrakcji siarczanów z gleby.

Jakkolwiek zagadnienie sorpcji  $SO_4$  w glebach było rozpracowywane z różnego punktu widzenia, to jednak nie spotkano w literaturze badań dotyczących wpływu organicznych części składowych gleby na sorpcję siarczanów. Z drugiej strony badania K o t e r a i C h o d a n i a [16] wskazują na znaczny udział siarki we frakcjach próchnicznych gleb, a inne badania dotyczące ogólnej zawartości siarki w glebach stwierdzają, że gleby pochodzenia organicznego i gleby mineralne o dużej zawartości związków organicznych są z reguły zasobne w siarkę [8, 15, 25]. W związku z tym nasuwa się przypuszczenie, że koloidalna frakcja związków próchnicznych musi odgrywać również poważną rolę w procesie wiązania siarki w glebach.

Niniejsza praca ma rzucić pewne światło na procesy wiązania siarki przez organiczną część składową gleb.

#### METODYKA BADAŃ

Do badań wzięto gleby o dużej zawartości związków organicznych, a mianowicie glebę powstałą z torfów torfowisk wysokich i niskich oraz dwie gleby mineralne. Jedną z nich była czarna ziemia, a drugą piasek silnie próchniczny. Gleby torfowe pobrano z warstwy 5—20 cm, a gleby mineralne z warstwy ornej (0—20 cm). W glebach tych oznaczono zawartość suchej masy i maksymalną pojemność wodną. Ilość części organicznych oznaczono przez spopielenie próbek w  $550^\circ C$ , a pH określono w ln KCl w stosunku 1 : 8 dla gleb torfowych i 1 : 2,5 dla gleb mineral-

nych. Ogólną zawartość siarki oznaczono metodą wagową w formie  $BaSO_4$ . Siarkę siarczanową ekstrahowano 0,15%  $CaCl_2$  [27] i oznaczono wg metody Buttersa i Chenery [4]. Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

T e b e l a 1

Niektóre właściwości fizyko-chemiczne badanych gleb  
Some physico-chemical properties of tested soils

Rodzaj gleby Soil type	Części organ. Organic matter %	S ogółem Total S %	$SO_4$ w mg/kg	pH w KCl	Maksymalna pojemność wodna Maxim. water capacity %
Torf wysoki High peat	86,1	1,48	56,2	2,2	984,5
Torf niski Low peat	77,8	4,39	5,6	5,7	314,5
Czarna ziemia Black earth	16,1	1,05	15,0	6,5	73,9
Piasek próchniczny Humic sand	7,0	0,48	11,2	7,4	49,2

**Inkubacja gleby.** Do inkubacji pobrano gleby w stanie naturalnej wilgotności, w ilości odpowiadającej 100 g suchej masy gleb torfowych i 250 g gleb mineralnych. Odważone próbki doprowadzono do 60% maksymalnej pojemności wodnej w uprzednio zważonych zlewkach. Następnie dodano siarki w formie roztworu  $Na_2SO_4$  o aktywności właściwej 1  $\mu\text{C}/1 \text{ mg S}$  i starannie wymieszano. Ilość dodanej siarki wyniosła 250 mg/100 g gleb torfowych i 25 mg na 100 g gleb mineralnych. Do gleb torfowych dano dziesięciokrotnie większą dawkę siarki radioaktywnej niż do gleb mineralnych, ponieważ postanowiono pobierać odpowiednio dziesięciokrotnie większe naważki próbek do ekstrakcji kwasów próchnicznych. Postępowanie takie zapewniło otrzymanie mniej więcej jednakowej radioaktywności w uzyskanych wyciągach glebowych.

Przygotowane w ten sposób próbki inkubowano w termostacie przy temperaturze 30 °C w ciągu 3 tygodni. W miarę wysychania gleb uzupełniano brakującą wodę do 60% maksymalnej pojemności wodnej.

**Frakcjonowanie związków próchnicznych.** Wyodrębnienie związków próchnicznych przeprowadzono wg Miklaszewskiego [18]. Próbkę glebową ekstrahowano małymi porcjami (50 ml)  $NaOH$  0,1n do uzyskania 500 ml wyciągu. Każdą porcję (wyciągu) ekstraktu odwirowywano na wirówce przy 5000 obrotów na minutę. Następnie fazę ciekłą odpipetowano, a fazę stałą przenoszono powtórnie ma-

łymi porcjami roztworu do kolb ekstrakcyjnych i wytrząsano na aparacie rotacyjnym w ciągu 1,5 godz., przy 40 obrotach na minutę. Następnego dnia roztwór ostrożnie zlewano do tub wirówkowych i odwirowywano. Z otrzymanych wyciągów 0,1n NaOH pobierano po 400 ml i wytrącano kwasy huminowe. Otrzymane kwasy huminowe po przemyciu do zaniku reakcji na jon Cl suszono do 60 °C do stałej wagi i ważono, a następnie oznaczano w nich zawartość związków popielnych po spalaniu w temperaturze 400 °C.

W celu oddzielenia siarki nie związanej z kwasami fulwowymi przepuszczano je przez węgiel aktywowany i w przesączu oznaczano siarkę nie związaną.

Oznaczenie radioaktywnej siarki w poszczególnych frakcjach. Radioaktywną siarkę oznaczano bezpośrednio w uzyskanych roztworach, pobierając po 1,5 ml do standartowych miseczek pomiarowych. Aktywność liczono okienkowym licznikiem G. M. typ AAH. Ilość zliczonych impulsów wynosiła  $2 \cdot 10^3$ . Ponieważ przygotowany standard z roztworami radioaktywnymi mierzono w tych samych warunkach, uwzględniono tylko czas rozdzielczy układu pomiarowego, półokres rozpadu oraz tło, przy czym tło mierzono w ciągu 20 min po każdym pomiarze. Jedynie przy kwasach huminowych zastosowano odmienną metodę pomiaru z uwagi na zbyt małą aktywność otrzymanych preparatów.

W tym przypadku kwas huminowy zmineralizowano (w całości) metodą azotanowo-magnezową [4]. Po spaleniu siarkę wytrącono jako  $\text{BaSO}_4$ .

Dalszy ciąg analizy ze względu na specyfikę postępowania podajemy w szczegółach. Z bibuły filtracyjnej wycięto krążki o średnicy ściśle odpowiadającej „nuczom” G-3. Sączki te wraz z nuczami i miseczkami pomiarowymi wysuszono w temperaturze 105 °C do stałej wagi. Każdą miseczkę pomiarową ważono wraz z krążkiem bibuły filtracyjnej, a następnie krążek ten wkładano do sączka nucza G-3 i ważono. Ważenie przeprowadzano na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Tak przygotowany sączek nucza umieszczano w kolbie ssawkowej i zwilżano wodą destylowaną, uruchamiając jednocześnie pompę wodną. Roztwór z osadem  $\text{BaSO}_4$  przenoszono przez dekantację i przemywano wodą do zaniku reakcji na chlor. Po przemyciu spłukiwano osad ze ścianek sączka 5 ml alkoholu etylowego. Sączek po wysuszeniu do stałej wagi (105 °C) ważono powtórnie. Następnie krążek bibuły filtracyjnej przenoszono ostrożnie za pomocą cienkiej igły osadzonej na strzykawkę lekarskiej do miseczki pomiarowej. Miseczkę tę powtórnie ważono i przeprowadzano pomiary radioaktywności otrzymanego osadu. Całkowity ciężar osadu obliczano z różnicy ciężarów sączka nucza, a ilość osadu wziętego do analizy radiometrycznej — z różnicy ciężarów miseczki pomiarowej. Ilość zliczonych impulsów wynosiła  $10^4$ . Przy pomiarach uwzględ-

niano każdorazowo tło, czas rozdzielczy układu pomiarowego, półokres rozpadu oraz pochłanianie wewnętrzne przez  $\text{BaSO}_4$ . Krzywą pochłaniania wewnętrznego przygotowano eksperymentalnie [2].

Ekstrakcja siarki rozpuszczalnej. Do ekstrakcji siarki zastosowano następujące rozpuszczalniki: wodę destylowaną oraz 0,05n roztwory  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Stosunek gleby do roztworu wynosił 1:10 przy glebach torfowych i 1:5 przy glebach mineralnych, a czas wytrząsania 1,5 godz. W ekstraktach oznaczano zawartość siarki radioaktywnej, przenosząc po 1,5 ml poszczególnych roztworów na miseczki pomiarowe. Pomiary przeprowadzano zarówno w roztworach, jak i po odparowaniu tych roztworów, przy czym uwzględniano te same poprawki co i przy pomiarach aktywności roztworów kwasów próchnicznych.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z niektórych właściwości fizyko-chemicznych gleb wziętych do badań (tab. 1) wynika, że zarówno gleby torfowe, jak i mineralne różniły się zawartością związków organicznych i siarki. Szczególnie uderzająca

T a b e l a 2

Skład mechaniczny badanych gleb mineralnych w %  
Mechanical composition of tested mineral soils in %

Średnice frakcji Particle size mm	Gleba - Soil	
	czarna ziemia black earth	piasek silnie próchniczny strongly humic sand
1 -0,50	3,6	13,5
0,50-0,25	1,0	31,1
0,25-0,10	26,4	33,4
0,10-0,05	18,0	8,0
0,05-0,02	20,0	5,0
0,02-0,006	10,0	2,0
0,006-0,002	6,0	2,0
< 0,002	15,0	5,0

jest mała zawartość siarki siarczanowej w torfie niskim w porównaniu z torfem wysokim, chociaż ten ostatni zawierał trzykrotnie mniej siarki ogółem. Natomiast w czarnej ziemi zawartość siarki była blisko 2,5-krotnie większa niż w piasku próchnicznym, ale gleba ta zawierała również prawie 2,5 raza więcej związków organicznych. Wyniki te potwierdzają spostrzeżenia innych autorów [7, 15], którzy stwierdzili korelację prostoliniową między zawartością siarki a węglem w glebie. Odczyn torfu

wysokiego był bardzo silnie kwaśny, natomiast torf niski posiadał odczyn słabo kwaśny. Gleby mineralne różniły się również stopniem zakwaszenia. Czarna ziemia była lekko kwaśna, a piasek próchniczny lekko zasadowy. Najwyższą maksymalną pojemność wodną posiadał torf wysoki, trzykrotnie niższą torf niski. Pojemność piasku próchnicznego była półtora raza mniejsza niż czarnej ziemi.

Gleby mineralne różniły się także w istotny sposób pod względem składu mechanicznego (tab. 2). Czarna ziemia zawierała bowiem 31% części spławialnych, podczas gdy piasek miał ich zaledwie 9%.

#### SORPCJA $SO_4$ PRZEZ ZWIĄZKI PRÓCHNICZNE

Wyniki analiz na zawartość siarki glebowej i znakowanej w wyodrębnionych związkach próchnicznych w przeliczeniu na kilogram gleby zestawiono w tab. 3. Wyniki te wskazują, że mimo dodania siarki w ogól-

T a b e l a 3

Zawartość siarki glebowej i znakowanej w frakcjach próchnicznych w przeliczeniu na kg gleby  
Content of marked sulphur in tested fractions per kg soil

Rodzaj gleby Soil type	Zawartość S - S content w mg/kg gleby - soil						
	w glebie		w kwasach humino- wych in humic acids	w kwasach fulwowych in fulvic acids		w prze- sączu z węgla in carbon filtrate	w pozos- tałości in residue
	naturalna in natural soil	znakowana in marked soil		przed	po		
				before	after		
				przepuszczeniu przez węgiel passing through carbon			
Torf wysoki High peat	1477	2500	860	-	-	2687	-
Torf niski Low peat	4387	2500	820	3624	882	2742	2443
Czarna ziemia Black earth	1048	250	221	491	185	296	596
Piszek próchniczny Humic sand	482	250	158	399	120	279	175

nej jej ilości bardzo duży udział ma siarka zawarta we frakcjach. W piasku próchnicznym udział ten wynosił 38%, w czarnej ziemi 32%, a w torfie niskim blisko 25%. Kwasy huminowe torfu wysokiego zawierały 21% siarki ogółem, torfu niskiego 12%, czarnej ziemi 18%, a piasku próchnicznego 21%. Siarka zawarta w pozostałości torfu niskiego stanowiła 35% ogólnej zawartości siarki. W czarnej ziemi w pozostałości znajdowało się 45% siarki, a w piasku próchnicznym tylko 24%. Tak duże różnice wiążą się prawdopodobnie z trzykrotnie większą zawartością gliny koloidalnej w czarnej ziemi.

Sorpcję siarczanów przez związki próchniczne charakteryzują dane, zamieszczone w tab. 4 i 5. Okazuje się z nich, że kwasy fulwowe posiadają o wiele większe zdolności do sorbowania  $SO_4$  niż kwasy huminowe. Istnieje jednak pomiędzy tymi frakcjami związków próchnicznych duża zależność w odniesieniu do sorpcji siarczanów zarówno w glebach torfowych, jak i mineralnych, a mianowicie, im więcej  $SO_4$  zasorbowają

Tabela 4  
Zawartość siarki znakowanej w badanych frakcjach w mg/kg gleby  
Content of marked sulphur in tested fractions mg/kg soil

Rodzaj gleby Soil type	Siarka znakowana S-35 w mg/kg gleby - S-35 in mg/kg soil						
	Doda- no do gleby Added to soil	znaleziono - found					
		w wyciągu 0,1 n NaOH in 0,1 n NaOH extract	w kwasach humi- nowych in humic acids	w kwasach fulwowych in fulvic acids		w prze- sączu z węglem in carbon fil- trate	w pozos- tałości in residue
				przed before	po after		
			przepuszczeniu przez węgiel passing through carbon				
Torf wysoki - High peat	2500	2260	1,37	2259	108	2151	240
Torf niski - Low peat	2500	2300	8,32	2292	54	2236	200
Czarna ziemia - Black earth	250	210	2,77	207	36	171	40
Pissek próchniczny - Humic sand	250	205	4,42	201	15	186	45

Tabela 5

Siarka znakowana zasorbowana przez frakcje próchniczne w procencie siarki wprowadzonej do gleby  
Marked sulphur absorbed by humic fractions in per cent of sulphur added to the soil

Rodzaj gleby Soil type	S-35 w poszczególnych frakcjach Percent S-35 in particular fraction			
	w kwasie - in acid		w pozostałości in residue	nie zasorbowana unabsorbed
	huminowym humic	fulwowym fulvic		
Torf wysoki - High peat	0,05	4,32	9,6	86,04
Torf niski - Low peat	0,33	2,16	8,0	89,51
Czarna ziemia - Black earth	1,11	14,40	16,0	68,49
Piszek próchniczny - Humic sand	1,77	6,00	18,0	74,23

kwasy huminowe, tym mniejsza była sorpcja tego składnika przez kwasy fulwowe. Sumaryczna ilość zasorbowanej siarki siarczanowej w obu omawianych frakcjach próchnicznych była znaczna. Udział kwasów fulwowych i huminowych w ogólnej sorpcji  $SO_4$  przez torf wysoki wynosił bowiem 31,3%, a przez torf niski 25,1%. Natomiast w glebach mineralnych z ogólnej ilości zasorbowanej siarki znajdowało się w tych związkach od 30,1% w piasku próchnicznym do 49,2% w czarnej ziemi.

Zdolność sorpcyjna kwasów huminowych w stosunku do  $\text{SO}_4$ , zwłaszcza w glebach torfowych, była bardzo silnie uzależniona od pH środowiska. W torfie wysokim o pH 2,25 kwasy huminowe zasorbowały tylko 1,37 mg S na 1 kg gleby, gdy tymczasem w torfie niskim o pH 5,7 ilość ta wzrosła do 8,32 mg S na 1 kg gleby. Podobnie w glebach mineralnych piasek, który posiadał odczyn zasadowy (pH 7,4), zasorbował blisko dwukrotnie więcej siarki we frakcji kwasów huminowych niż czarna ziemia o odczynie lekko kwaśnym (pH 6,5). W przeciwieństwie do tego kwasy fulwowe sorbowały tym więcej  $\text{SO}_4$ , im odczyn środowiska był bardziej kwaśny.

Zestawienie procentowe zasorbowanej siarki znaczonej przez badane gleby przedstawia tab. 5. Otrzymane wyniki wskazują, że kwasy huminowe torfu wysokiego zasorbowały sześciokrotnie mniej siarki niż kwasy huminowe torfu niskiego. Natomiast kwasy fulwowe torfu wysokiego wiązały dwukrotnie więcej siarki niż fulwoky torfu niskiego. Procent siarki nie wyekstrahowanej z gleby w obu torfach nieznacznie różnił się między sobą. Między poszczególnymi glebami mineralnymi tak dużych różnic w procencie zasorbowanej siarki przez kwasy huminowe nie było. W przeciwieństwie do tego w kwasach fulwowych czarnej ziemi procent zasorbowanej siarki był ponad dwukrotnie większy niż w piasku próchnicznym.

Charakterystykę kwasów huminowych pod względem zawartości popiołu, siarki glebowej i radioaktywnej, jak również procentową zawartość tych kwasów w badanych glebach podano w tab. 6. Z danych tych okazuje się, że torf wysoki zawierał ponad 3-krotnie więcej kwasów huminowych niż torf niski. Nawet w przeliczeniu na ilość związków organicznych frakcja ta w torfie wysokim była największa (34,7%). Wskazuje to na daleko zaawansowane procesy humifikacji masy torfowej.

Badane gleby mineralne zawierały stosunkowo duże ilości kwasu huminowego, sięgające do 3,7% w czarnej ziemi. Wyodrębnione kwasy huminowe charakteryzowała duża zawartość popiołu. Była ona szczególnie wysoka przy glebach mineralnych, natomiast znacznie niższa przy torfach. Największy procent siarki posiadał kwas huminowy torfu niskiego. Kwasy huminowe gleb mineralnych zawierały około 6% siarki, przy czym większych różnic między nimi nie zaobserwowano. Najniższa zawartość siarki występowała w kwasie huminowym torfu wysokiego. Należy przypuszczać, że właściwości i budowa związków próchnicznych torfu wysokiego, wytworzonych w skrajnie kwaśnym środowisku, różniły się znacznie od tych samych frakcji próchnicznych, otrzymanych z innych gleb. Nie bez wpływu na ilość siarki we frakcji huminowej torfu wysokiego mogła być również mała zawartość części popielnych. W związku z tym należy sądzić, że powstało o wiele mniej koloidalnych połączeń or-



ganiczno-mineralnych które, być może, posiadają duże zdolności do wiązania siarki. Za taką hipotezą przemawiałaby bardzo mała zdolność sorpcyjna kwasów huminowych, otrzymanych z torfu wysokiego. W porównaniu bowiem do tych samych frakcji próchnicznych wyekstrahowanych z torfu niskiego i gleb mineralnych ilość zasorbowanej siarki z dodanych siarczanów przez kwasy huminowe torfu wysokiego była nawet kilkadziesiąt razy mniejsza. Z drugiej strony duże zakwaszenie środowiska w torfie wysokim odbiło się zapewne na procesach mikrobiolo-

T a b e l a 6

Zawartość popiołu i siarki w kwasach huminowych  
Ash and sulphur content of humic acids

Rodzaj gleby Soil type	Kwasy huminowe w glebie Humic acids in soil %	Popiół w kwasach huminowych Ash in huminic acids %	S-32+S-35 w kwasach huminowych S-32+S-35 in huminic acids ‰	S-35 w kwasach huminowych S-35 in huminic acids ‰	Sorpcja S-35 przez kwasy huminowe w liczbach względnych S-35 adsorption by humic acids (relative figures)
Torf wysoki - High peat	29,91	6,60	2,87	0,005	100
Torf niski - Low peat	8,90	16,44	9,21	0,094	2032
Czarna ziemia - Black earth	3,77	46,43	5,87	0,073	1595
Piasek próchniczny - Humic sand	2,26	30,60	6,85	0,196	4250

gicznych, przebiegających w czasie inkubacji gleb. Mała zatem aktywność mikrobiologiczna w tym torfie obok procesów fizyko-chemicznych mogła być czynnikiem ograniczającym wiązanie siarki przez kwasy huminowe. W przeciwieństwie do tego w pozostałych glebach warunki rozwoju mikroflory, jak również tworzenia się koloidów organiczno-mineralnych były znacznie lepsze. Znalazło to odbicie w zwiększonej sorpcji siarki przez kwasy huminowe w tych glebach.

Z zawartości związków mineralnych w kwasach huminowych można by wyciągnąć wniosek, że sorpcja  $SO_4$  przez te związki próchniczne była spowodowana wyłącznie zawartością koloidów mineralnych. Nie negując udziału minerałów ilastych w sorpcji siarczanów przez kwasy huminowe, otrzymane wyniki wskazują na znaczną rolę części organicznej omawianych związków próchnicznych w wiązaniu siarki. Za taką interpretacją przemawia duża popielność kwasów huminowych, otrzymanych z czarnej ziemi, w których sorpcja siarki była mniejsza niż w kwasach huminowych wyekstrahowanych z torfu niskiego i piasku próchnicznego. Zawartość natomiast związków mineralnych w kwasach huminowych tych gleb była wyraźnie mniejsza niż w kwasach otrzymanych z czarnej ziemi. Zwłaszcza frakcja związków huminowych wyodrębnionych z torfu niskiego zawierała prawie trzykrotnie mniej części mineralnych niż frakcja

otrzymana z czarnej ziemi, a mimo to sorpcja siarki przez te związki była większa.

W celu podkreślenia różnicy w sorpcji siarki przyjęto ilość siarki zasorbowanej przez kwasy huminowe torfu wysokiego za 100. Zatem związki te sorbowały w torfie niskim 20-krotnie więcej siarki, w czarnej ziemi 16 razy więcej, w piasku 42 razy więcej. Szczególnie uderzająca jest różnica w sorpcji między czarną ziemią a piaskiem próchnicznym, chociaż w czarnej ziemi zawartość zarówno kwasów huminowych, jak i części ilastych była znacznie większa niż w piasku próchnicznym. Częściowe wyjaśnienie tego zjawiska dają badania Tichowej [22], która stwierdziła, że w sorpcji siarczanów odgrywa rolę nie tylko ilość, ale i jakość minerałów ilastych. Być może, grają tu również rolę czynniki fizyko-chemiczne, a także mikroflora glebowa. Badania nad wyjaśnieniem tych procesów zasługują na szczególną uwagę i będą w dalszym ciągu kontynuowane.

#### EKSTRAKCYJA SIARKI RADIOAKTYWNEJ

Dotychczas do ekstrakcji siarki z gleby używano rozmaitych rozpuszczalników [21, 26, 27]. Z przeprowadzonych badań wynika, że woda nie jest najlepszym środkiem ekstrahującym siarczany zawarte w glebie. Znacznie więcej siarczanów otrzymywano w wyciągach roztworów soli obojętnych, a nawet lekko zasadowych. Większą ilość wyekstrahowanych siarczanów z gleby za pomocą roztworów soli uzasadniano zdolnością wypierania anionów  $\text{SO}_4^{2-}$  przez towarzyszące w solach aniony. Ponieważ dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika ma istotne znaczenie w badaniach nad określeniem przyswajalnych siarczanów w glebach, postanowiono przeprowadzić ekstrakcję radioaktywnej siarki w inkubowanych glebach za pomocą wody oraz 0,05n roztworów  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Wyniki analiz podano w tab. 7 i 8.

Wiadomo, że ilość zliczanych impulsów po odparowaniu będzie wielokrotnie większa niż w samym roztworze. Odparowanie jednak spowodować może dodatkowe błędy pomiarowe wskutek nierównomiernego osadzania się osadu na ściankach miseczki pomiarowej. Dlatego też postanowiono dokonać pomiarów radioaktywności w roztworach różnych soli oraz w pozostałości po ich odparowaniu. Wyniki zestawiono w tab. 7. Należy podkreślić, że pomiary dokonane w roztworach i w suchej pozostałości nie wykazały tej samej ilości siarki w glebie. Rozbieżności w pomiarach poszczególnych równoległych próbek były znacznie wyższe przy suchej pozostałości niż przy pomiarach dokonywanych bezpośrednio w roztworze. Z tego też względu postanowiono interpretację wyników przeprowadzić tylko w oparciu o dane uzyskane z pomiarów radioaktywności roztworów.

T a b e l a 7

Zawartość siarki znakowanej, ekstrahowanej różnymi roztworami w zależności od sposobu pomiaru  
(roztwór, sucha pozostałość)

Contents of marked sulphur extracted with different solvents in dependence on measuring method

Rodzaj gleby Soil type	Sierka znakowana S-35 w mg/5 g gleby S-35 in mg/5 g soil							
	H <sub>2</sub> O		CaCl <sub>2</sub>		NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	roztwór solu- tion	sucha pozos- tałość dry resi- due	roztwór solu- tion	sucha pozos- tałość dry resi- due	roztwór solu- tion	sucha pozos- tałość dry resi- due	roztwór solu- tion	sucha pozos- tałość dry resi- due
Torf wysoki - High peat	10,82	10,58	11,78	11,83	12,06	11,07	11,45	11,10
Torf niski - Low peat	10,28	9,74	11,74	11,37	11,98	11,72	11,42	10,34
Czarna ziemia - Black earth	10,83	9,15	12,02	12,11	11,96	11,54	11,11	11,14
Piasek próchniczny - Humic sand	10,58	9,11	10,82	11,60	11,08	11,55	10,57	10,59

T a b e l a 8

Procentowa zawartość siarki znakowanej wyekstrahowanej z gleby różnymi  
rozpuszczalnikami

Per cent content of marked sulphur extracted from soil with different solvents

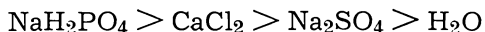
Rodzaj gleby Soil type	S-35 wyekstrahowana - S-35 extracted %			
	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Torf wysoki - High peat	86,53	94,23	96,50	91,62
Torf niski - Low peat	82,26	93,94	95,83	91,39
Czarna ziemia - Black earth	86,84	96,44	95,72	88,92
Piasek próchniczny - Humic sand	84,36	86,56	88,64	84,56

T a b e l a 9

Ekstynkcja ekstraktów glebowych w %  
Extinction of soil extracts in %

Rodzaj gleby Soil type	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Torf wysoki - High peat	0,09	0,01	0,04	0,06
Torf niski - Low peat	0,13	0,06	0,19	0,21
Czarna ziemia - Black earth	0,25	0,03	0,30	0,16
Piasek próchniczny - Humic sand	0,14	0,02	0,20	0,15

Z danych tab. 8 wynika, że użyte roztwory pod względem wymywania dodanych siarczanów do gleby wyraźnie różniły się między sobą. Najniższe wyniki otrzymano w przypadku wody. Wymywalność dodanych siarczanów do gleby wahała się w granicach 82,3—86,8%. Roztwór siarczanu sodu ekstrahował siarkę w ilości od 84,6 do 91,6%, roztwór chlorku wapnia 86,6—96,4%, a roztwór fosforanu sodu — od 88,6 do 96,5%. Wynika z tego, że najlepszym ekstrahentem okazał się 0,05n fosforan sodu. Zdolność wymywania siarczanów przez zastosowane roztwory soli układała się w przypadku badanych gleb następująco:



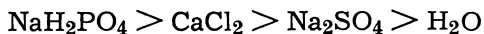
Jedną z najbardziej powszechnych metod oznaczania siarczanów w glebie jest metoda nefelometryczna, dlatego też kwestia otrzymania bezbarwnych i klarownych wyciągów z gleby posiada duże znaczenie. Z tego względu oznaczono ekstynkcję otrzymanych wyciągów glebowych na spektrofotometrze VSU-1, przy długości fali 400 m $\mu$  (tab. 9). Najbardziej klarownym i bezbarwnym okazał się wyciąg chlorku wapnia. Otrzymane pomiary ekstynkcji przy użyciu tego roztworu są tak niskie, nawet w przypadku gleb silnie próchnicznych, że praktycznie mogą nie mieć wpływu na końcowy pomiar. Najbardziej zabarwiony okazał się ekstrakt fosforanu sodu. Stąd też przy wszelkich metodach kolorymetrycznego czy nefelometrycznego oznaczania siarki wskazane jest użycie roztworu chlorku wapnia jako środka ekstrahującego.

#### WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. We wszystkich badanych glebach wystąpiła sorpcja siarki przez związki próchniczne.
2. Gleby torfowe zasorbowały od 262 do 349 mg siarki na 1 kg suchej masy, a gleby mineralne od 64 do 97 mg.
3. Kwasy fulwowe i huminowe związały od 25,1 do 49,2% siarki radioaktywnej, zasorbowanej przez gleby.
4. Sorpcja siarki przez kwasy fulwowe zwiększała się wraz ze wzrostem zakwaszenia gleb, natomiast kwasy huminowe wykazywały słabsze wiązanie siarki przy niższych pH.
5. Sorpcja siarki radioaktywnej w kwasach huminowych torfu wysokiego, czarnej ziemi i piasku próchnicznego układała się jak 1 : 20 : 16 : 42.

6. Rozpuszczalniki zastosowane do ekstrakcji dodanej do gleby siarki można uszeregować pod względem zdolności jej wymywania następująco:



7. Najbardziej klarowne i bezbarwne wyciągi z gleb otrzymano przy użyciu roztworu  $\text{CaCl}_2$  i dlatego ten rozpuszczalnik wydaje się być najlepszym do ekstrakcji siarczanów z gleb, zwłaszcza silnie próchnicznych.

#### LITERATURA

- [1] Bentley C. F., Garan L., Renner R., McElroy L. W.: Fertilizers and nutrient values of hays. I. Sulfur-deficient gray wooded soils. *Canad. J. Agr. Sci.*, 3, 1956.
- [2] Boczkariow W., Keirim-Markus I., Lwowa M., Pruslin J.: Pomiarzy źródeł promieniowania beta i gama. PWN, 1956.
- [3] Buchner A.: Die Schwefelversorgung der westdeutschen Landwirtschaft. *Landw. Forsch.*, 11, s. 79, 1958.
- [4] Butters B., Chenery E. M.: A rapid method for the determination of total sulphur in soils and plants. *Analyst*, 84, 1959.
- [5] Chao Tsun Tien, Harward M. E., Fang S. C.: Cation effects on sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, 1963, s. 35.
- [6] Ensminger L. E.: Some factors affecting the adsorption of sulphate by Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 18, s. 259, 1954.
- [7] Evans C. A., Rost C. O.: Total organic sulphur and humus sulphur of Minnesota soils. *Soil Sci.*, 59, s. 125, 1945.
- [8] Freney J. R.: Some observations on the nature of organic sulphur compounds in soil. *Australian J. Agr. Research*, 12, s. 424, 1961.
- [9] Górski M., Nowosielski O., Urbańska F.: Badania nad oznaczaniem siarki dostępnej za pomocą *Aspergillus niger*. *Roczn. Glebozn.*, t. XIII, 1963, z. 1, s. 155.
- [10] Johansson O.: Über die Schwefelversorgung der Landwirtschaftlichen Kulturen in Schweden. *Landw. Forschung*, 15, t. 1, 1962, s. 1.
- [11] Jordan H. V., Ensminger L. E.: The role of sulphur in soil fertility. *Advances Agron.*, 10, 1958, s. 407.
- [12] Kamprath E. J., Nelson W. L., Fitts J. W.: The effect of pH sulphate and phosphate concentrations on the adsorption of sulphate by soils. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.*, 20, 1956, s. 463.
- [13] Koter M., Grzesiuk W.: Wpływ nawożenia siarką ( $\text{CuSO}_4$ ) na wysokość i skład chemiczny plonu roślin. *Roczn. Nauk Roln.* (w druku).
- [14] Koter M., Grzesiuk W.: Badania nad wpływem siarki na plony rzepaku na różnych glebach. Praca przygotowana do druku.
- [15] Koter M., Grzesiuk W., Chodań J.: Zawartość siarki w niektórych glebach województwa olsztyńskiego. *Zeszyty Naukowe WSR Olsztyn*, t. 16, 1963, nr 292, s. 275.
- [16] Koter M., Chodań J., Chodań B.: Zawartość siarki i węgla w niektórych frakcjach próchnicznych gleb torfowych. *Zeszyty Naukowe WSR Olsztyn*, t. 16, 1963, nr 298, s. 347.
- [17] McClung A. C., de Freitas L. M. M., Lott W. L.: Analysis of several

- Brazilian soils in relation to plant responses to sulphur. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 1959, s. 221.
- [18] Miklaszewski S.: Zastosowanie analizy chromatograficznej w badaniach próchnicy glebowej. *Zeszyty Naukowe WSR Wrocław*, nr 14, 1958, s. 119.
- [19] Neller J. R.: Extractable sulphate-sulphur in soils of Florida in relation to amount of clay in the profile. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23, 1959 s. 346.
- [20] Schell W. R., Jordan J. W.: Anion exchange studies of pure clays. *Plant and Soil*, 10, 1959, s. 303.
- [21] Spencer K., Freny J. R.: A comparison of several procedures for estimating the sulphur status of soils. *Australian J. Agr. Research*, 11, 1960, s. 948.
- [22] Tichowa E. P.: Znaczenie obmiennych kationow w pogłasczeniu  $SO_4^{--}$  poczwami. *Poczwowiedien.* nr 2, 1958, s. 57.
- [23] Walker T. W., Adams A. F. R.: Competition for sulphur in a grass-clover association. *Plant and Soil*, 9, 1958.
- [24] Walker F. W., Adams A. F. R.: Rezidual effects of calcium sulphate on the yield and composition of a grass-clover association. *Plant and Soil*, 10, 1958, s. 176.
- [25] Walker T. W., Adams A. F. R.: Studies on soil organic matter. I. *Soil Sci.* 85, 1958, s. 307.
- [26] Williams C. H., Steinbergs A.: The evaluation of plant-available sulphur in soils. I. The chemical nature of sulphate in some Australian soils. *Plant and Soil*, 17, 1962, s. 279.
- [27] Williams C. H., Steinbergs A.: Soil sulphur fractions as chemical indices of available sulphur in some Australian soils. *Australian J. Agr. Research*, 10, 1959, s. 340.

М. КОТЭР, Г. ПАНАК, В. ГЖЕСЮК, Ю. ХОДАЊ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ S-35 АДСОРБЦИИ СУЛЬФАТОВ НЕКОТОРЫМИ ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОЧВ

Кафедра Агрохимии Ольштынского Сельскохозяйственного Института. Заведующий:  
Проф. др М. Котэр

#### Резюме

Изучалась адсорбция серы соединениями гумуса различных болотных и минеральных почв. В исследованиях применяли S-35, которую вносили в почву в форме  $Na_2SO_4$ . Почвы инкубировали в течение 3 недель в температуре  $30^\circ$ . Адсорбция серы была обнаружена во всех выделенных фракциях гумуса.

Болотные почвы адсорбировали серу в несколько раз сильнее от минеральных почв. Из общего количества серы адсорбированной почвами 25,1—49,2% приходилось на долю фульвовых и гуминовых кислот. Фульвовые кислоты поглощали значительно большее количество серы чем гуминовые кислоты, при чём с повышением кислотности почвенной среды адсорбция серы фульвовыми кислотами возрастала, а гуминовыми кислотами — понижалась.

M. KOTER, H. PANAK, W. GRZESIUK, J. CHODAŃ

STUDIES ON SULPHATE ABSORPTION BY SOME HUMIC SOIL  
SUBSTANCES BY MEANS OF S-35

Department of Agrochemistry, College of Agriculture, Olsztyn. Head: Prof. Dr. M. Koter

S u m m a r y

Sulphate adsorption by humic compounds in different peat and mineral soils was investigated. To this end S-35 was introduced in the soil in the form of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The soils were incubated during three weeks at 30 °C. Sulphur absorption was observed in all isolated humic fractions. Peat soils adsorbed several times more sulphur than mineral soils. Fulvic and humic acids represented 25.1 to 49.2% of total sulphur adsorbed by the soils. The fulvic acids bound much greater sulphur amounts than the humic acids. With rising acidity of the soil environment the rate of sulphur-binding increased in fulvic acids and decreased in humic acids.

