

Zagadnienie sorpcji miedzi i kobaltu w glebie

O fizjologicznej wartości większości składników pokarmowych w glebie decyduje w dużym stopniu ich udział w sorpcji. Dlatego z punktu widzenia potrzeb rolnictwa konieczne jest poznanie przemian związków danego pierwiastka w glebie oraz czynników, które wpływają na zmniejszenie ich sorpcji i zwiększenie przyswajalności.

Zwrócenie uwagi na specyficzne właściwości sorpcyjne gleby zawdzięczamy głównie włoskiemu chemikowi G. Gazzeri (1823), który wykazał, że glina odbarwia i oczyszcza roztwór z rozpuszczonymi nawozami i później może je stopniowo dostarczać roślinom. H. Thompson pracował już w 1845 r. nad przyczynami zatrzymywania przez glebę przepuszczanych przez nią soli amonowych. G. Forchhammer (1860) obserwuje wymianę wapnia i magnezu w glebie przy przemywaniu jej wodą morską. W oparciu o prace poprzedników i własne J. Way (1850 — 52) ustala, że gleba zatrzymuje kationy z roztworów soli łatwo rozpuszczalnych, przy czym uwalnia równoważnikową ilość wapnia. Wykazuje on również, że w reakcji tej istotną rolę odgrywa gliniasta frakcja gleby. J. Bemmelen (1910) w pracach swych zajmował się szczegółowym poznaniem struktury i chemizmu nieorganicznych sorpcyjnych kompleksów w glebie.

Wymienione tu niektóre prace z zakresu właściwości sorpcyjnych gleb zostały bardzo szeroko rozwinięte. Przedmiotem szczególnych badań stała się „energia“ wejścia i wyjścia poszczególnych jonów z kompleksu sorpcyjnego gleb. Na podstawie wyników prac wielu badaczy ustalono, że na „energie“ wejścia kationów z roztworu do stałej fazy gleb mają wpływ następujące czynniki: 1. Wartościowość kationów, 2. Ciężar atomowy kationów, 3. Stopień uwodnienia kationów, 4. Koncentracja danego kationu w roztworze glebowym, 5. Struktura sorbenta i występujące w nim kationy.

Przy jonach wodorowych istotną rolę odgrywa również stopień dysocjacji kwasów. Ponadto na przebieg sorpcji duży wpływ wywierają towarzyszące jej kationy i aniony.

K. Gedroic i A. Musierowicz w swoich pracach ustalili zależność pomiędzy czynnikami decydującymi o wymiennej sorpcji kationów. Kationy tej samej wartościowości wchodzą tym energiczniej do fazy stałej gleb, im wyższy jest ich ciężar atomowy (z wyjątkiem NH_4 i H.) A. Musierowicz podaje następujący szereg wejścia kationów do kompleksu sorpcyjnego:



Stopień uwodnienia jonów posiada duże znaczenie w procesach sorpcyjnych. Celem określenia stopnia uwodnienia jonu wprowadzono pojęcie „liczby uwodnienia“, która podaje ilość drobin wody otaczającej jon.

H. Ulich (1933) rozróżnia dwojakiego rodzaju uwodnienie jonu: 1) chemiczne, którym określa pierścień wody ściśle otaczającej jon, 2) fizyczne, przy którym drobiny wody są związane bardzo luźno z jonem. Ulich podaje następujące wartości chemicznego uwodnienia jonów w rozcieńczonych roztworach i temperaturze pokojowej:

Jony	$\overset{+}{\text{H}_3\text{O}}$	$\overset{+}{\text{Li}}$	$\overset{+}{\text{Na}}$	$\overset{+}{\text{K}}$	$\overset{+}{\text{Rb}}$	$\overset{+}{\text{Ag}}$	$\overset{++}{\text{Mg}}$	$\overset{++}{\text{Ca}}$	$\overset{++}{\text{Ba}}$	$\overset{++}{\text{Zn}}$
Liczba uwodn.	3	6	4	2-2,5	2	3,5	9-13	8-10	6-8	11-13
Jony	$\overset{++}{\text{Fe}}$	$\overset{++}{\text{Cu}}$	$\overset{++}{\text{Cd}}$	$\overset{++}{\text{Pb}}$	$\overset{-}{\text{F}}$	$\overset{-}{\text{Cl}}$	$\overset{-}{\text{Br}}$	$\overset{-}{\text{J}}$	$\overset{-}{\text{ClO}_4}$	$\overset{-}{\text{NO}_3}$
Liczba uwodn.	11-13	11-13	10-12	5-7	5	3	2	0,5	0	2

Kation wodorowy jest zasadniczo uwodniony jedną drobiną wody i tworzy dość trwały jon H_3O . W pewnych wypadkach jon ten jest otoczony jeszcze trzema drobinami wody (na H-jon przypada wtedy aż cztery drobinny H_2O). L. Wiklander (1947) podaje następujący szereg uwodnienia jonów:



Zagadnienie „energii“ wejścia kationów do stałej fazy gleby wiąże się ściśle ze stopniem dysocjacji badanego elektrolitu. Występujące siły przyciągania jonów w roztworach powodują, że współczynnik aktywności nie jest równy aktywności elektrolitu, jaka by miała wynikać z jego pozornego stężenia i wyraża się wzorem:

$$f = \frac{a}{c}$$

a — aktywność, pozorne stężenie roztworu;

c — rzeczywiste stężenie roztworu.

Ponieważ siły przyciągania jonów maleją wraz z rozcieńczeniem, współczynnik aktywności elektrolitu rośnie.

Wiklander podaje następujący wzór dla współczynnika aktywności w oparciu o wzory Debeya i Hückela przy uwzględnieniu sił przyciągania i stopnia asocjacji jonów:

$$f = f_0 (1 - \beta)$$

β — stopień asocjacji;

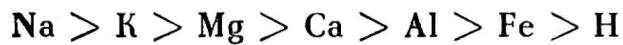
f_0 — współczynnik aktywności wolnych jonów.

Poznanie współczynnika aktywności danego kationu pozwala wnioskować o jego sile wejścia do stałej fazy gleby i jego trwałości w kompleksie sorpcyjnym. R. Bray (1942) uzyskał następujący szereg wartości f dla poszczególnych kationów:

$$\text{Na} \quad \text{K} \quad \text{Mg} \quad \text{Ca} \quad \text{Co} \quad \text{H}$$

$$6,2 > 2,2 > 1,6 > 1,0 > 0,69 > 0,35$$

Szereg ten jest bardzo zbliżony do szeregu „energii“ wyjścia kationów z fazy stałej gleb do roztworów glebowych (wg A. Musierowicza):



Współzależność pomiędzy różnymi składnikami pokarmowymi w glebie odgrywa również decydujący wpływ na przyswajalność ich przez rośliny.

M. Szkolnik (1950) na podstawie wielu dotychczasowych spostrzeżeń własnych i innych badaczy dowodzi, że największe znaczenie mikroelementu polega na jego określonych właściwościach jako regulatora elektrolitów środowiska otaczającego korzeń rośliny, albo elektrolitów wnętrza komórek roślinnych. Przyczyną istnienia wielu współzależności antagonicznych i synergicznych jest różne działanie jonów pierwiastków śladowych na koloidy. Dla właściwego przebiegu procesów fizjologicznych potrzebny jest ściśle określony stan fizyko-chemiczny koloidów. Zmiany w układzie jonowym roztworu automatycznie powodują zmiany stanu koloidalnego. Stymulujące lub toksyczne działanie danego mikroelementu oraz różny stopień jego przyswajalności przez rośliny zależy od obecności i określonego stosunku innych mineralnych elementów w glebie.

Z punktu widzenia gleboznawczego i fizjologicznego interesuje nas przede wszystkim „energia“ wejścia kationów do stałej fazy gleb oraz pojemność sorpcyjna gleb przy roztworach o bardzo małych koncentracjach. Ważne jest to ze względu na szereg metali ciężkich, które występują w przyrodzie jako pierwiastki śladowe i odgrywają doniosłą rolę biologiczną.

Do tych właśnie pierwiastków należy miedź i kobalt, których procentowa zawartość w glebie wyraża się cyfrą wielkości 10^{-6} . Poznanie ich chemizmu w glebie jest przedmiotem zainteresowań wielu badaczy, którzy przeprowadzili szereg doświadczeń na różnego rodzaju sorbentach (sztucznych i uzyskanych z gleby), celem poznania sorpcji miedzi i kobaltu. Sorbenty wysyczone określonym kationem poddawano nasycaniu roztworami badanego pierwiastka w różnych warunkach. Następnie sztuczne sorbenty lub gleby ługowano różnymi kwasami i solami. D. Banerjee i współpracownicy (1953) zastosowali do takich badań radioaktywny kobalt ($\text{Co } 60$). Uzyskane w ten sposób wyniki wyjaśniły wiele z tajemników chemizmu mikroelementów w glebach.

Sorpcja miedzi

Miedź w glebie występuje jedynie w formie związanej. Do najczęściej spotykanych związków miedzi w glebie należą: węglan miedzi, uwodniony krzemian miedzi oraz różne kompleksowe połączenia miedzi ze związkami organicznymi. Badania wykazały, że miedź dostępna dla roślin występuje przeważnie w formie zasorbowanej przez mineralny lub organiczny kompleks sorpcyjny.

R. Menzel i N. Jackson (1950) w swej pracy stwierdzili, że wymienna sorpcja jonów miedziowych w glebie jest komplikowana przez następujące reakcje:

1. Strącanie się wodorotlenku i węglanu miedzi w warunkach gleb zasadowych i obojętnych.

2. Powstawanie uwodnionych jonów miedzi w trakcie sorbowania ich przez krzemiany.

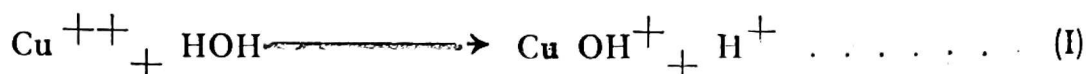
3. Tworzenie się kompleksowych połączeń miedzi z organicznymi związkami gleby (np. trwałe związki kompleksowe z kwasami organicznymi).

Przyswajalność miedzi przez rośliny jest w ścisłym stopniu zależna od wymienionych powyżej reakcji. Poza tym bardzo istotne znaczenie dla przyswajalności miedzi mają: odczyn gleby, zawartość związków humusowych, stosunek frakcji gliniastych do piasku oraz towarzyszące kationy w roztworach glebowych i w stałej fazie gleb.

Zgodnie z podanym wyżej szeregiem wejścia kationów do kompleksu sorpcyjnego w torfach (wg Musierowicza) miedź wykazuje dużą „energię” wejścia do fazy stałej gleb. Właściwość tę potęguje jeszcze fakt, że sorpcja kationów z roztworów o niższej koncentracji jest wyższa niż przy koncentracjach wyższych. Zdolność sorbowania miedzi w glebie jest o wiele większa niż sorpcja jonów metali zasadowych. Dlatego wprowadzane do gleby razem z nawożeniem kationy Na, K, NH_4 , Mg, Ca mają bardzo znikomą wpływ na desorpcję miedzi w glebie. Szczególnie trwałe połączenia daje miedź z kompleksami sorpcyjnymi Ca-humus i Ca-żł. Niski stosunkowo współczynnik aktywności (f) jonu miedziowego (brak ilościowego obliczenia) powoduje, że miedź wykazuje zdolność wypierania innych kationów z kompleksu sorpcyjnego. Według R. Kwiecińskiego (1930) korzystne działanie nawozów miedziowych na torfy polega właśnie na uruchomieniu w glebie kationów NH_4 , Ca, Mg. Znany jest w rolnictwie fakt, że zwiększenie zawartości miedzi w glebie powoduje wyługowanie z niej manganu. A. Musierowicz (1930) przeprowadził porównawcze badanie nad wpływem kationów K, Ca i Cu na uruchomienie amonu w torfach. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdził, że miedź nie może być uważana za kation specjalnie wyróżniający się zdolnościami uruchomienia amonu w torfach.

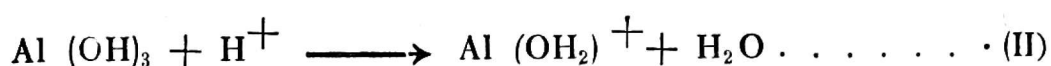
Jak wykazał w swych pracach V. Jamston (1942) w glebach mineralnych zachodzi głównie wymienna sorpcja miedzi. Natomiast według J. Antipow-Karatajewa (1947) w glebach organicznych miedź jest sorbowana zarówno wymiennie, jak i chemicznie. Proces chemicznego wiązania miedzi zachodzi w glebach w dużym stopniu w sposób nieodwracalny. A. Maksimow i jego współpracownicy (1950) wykazali, że na sorpcję miedzi ma bardzo duży wpływ stopień humifikacji torfów. W miarę zwiększenia rozkładu torfów wzrasta zdolność zatrzymywania w nich miedzi.

Menzel i Jackson badali przebieg sorpcji miedzi oraz wymianę pomiędzy jonami Cu, K i H przez sorpcyjne kompleksy kaolinitu i montmorillonitu w środowisku kwaśnym. W tych warunkach jon miedzi był sorbowany jako jednowartościowy jon wodorotlenowy: CuOH^+ . Powstawanie wodorotlenowego jonu miedzi (wg schematu I) komplikuje przebieg sorpcji wymiennej i dlatego wymiana między jonami miedzi i innymi kationami nie zawsze zachodzi w ilościach równoważnikowych.



Jony wodorowe powstające przy tworzeniu się wodorotlenowego jo-

nu miedzi mogą być wiązane przez związki glinu (wg schematu II), albo pozostają w formie wolnych jonów.



Wolne jony wodorowe w znaczny sposób wpływają na przebieg wymiennej sorpcji miedzi. Dlatego odczyn gleby uważany jest za jeden z istotnych czynników decydujących o sorpcji i przyswajalności miedzi. F. Steenbjerg (1940) ustalił, że najłatwiej przyswajalna jest miedź w granicach pH 5,5 — 6,5. Wzrost czy zmniejszenie się pH utrudnia przyswajanie miedzi przez rośliny.

Jak wynika z wielu doświadczeń i z praktyki rolniczej, miedź należy do bardzo mało ruchliwych składników gleby. Wpływ nawożenia gleby miedzią uwidocznia się dopiero po paru latach na głębokości 25 cm, a prawie zupełnie nie dochodzi do głębszych warstw, które nie były zruszone orką (wynik 10-letniego doświadczenia wg Haslera). Miedź należy natomiast do elementów podlegających koncentracji biologicznej w glebie oraz jest związana ściśle z występowaniem koloidalnej frakcji gleby. Dlatego też w zależności od typu gleby i różnych procesów glebotwórczych spotykamy się z różnym rodzajem rozmieszczenia miedzi w glebach.

Sorpcja kobaltu

Kobalt, podobnie jak i miedź, występuje w glebach głównie w postaci trudno przyswajalnej dla roślin. R. Mitchell (1945) podaje, że kobalt w glebie występuje łącznie z minerałami zasadowymi. Do łatwiej rozpuszczalnych związków kobaltu w glebie należy zaliczyć: tlenki, siarczany, węglany, chlorki i azotany kobaltu. R. Young (1948) zajmując się zagadnieniem rozpuszczalności związków kobaltu i jego przyswajalnością stwierdził, że praktycznie tylko kobalt zaadsorbowany jest dostępny dla roślin.

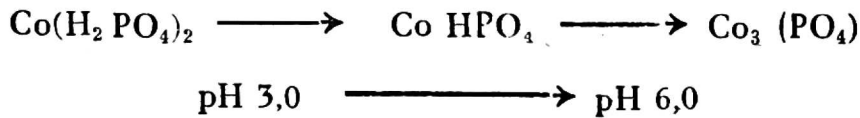
D. Banerjee i współpracownicy (1953) przeprowadzili pierwsze szczegółowe badania sorpcji i desorpcji kobaltu przez kompleksy sorpcyjne wysycone jonami wodorowymi i wapniowymi. Wyróżniono trzy stopnie sorbowania jonu kobaltowego:

- 1) Forma łatwo przyswajalna (ługowana 1 n octanem amonu),
- 2) Forma silnie zasorbowana (ługowana 0,1 n kwasem solnym),
- 3) Forma zasorbowana niewymiennie.

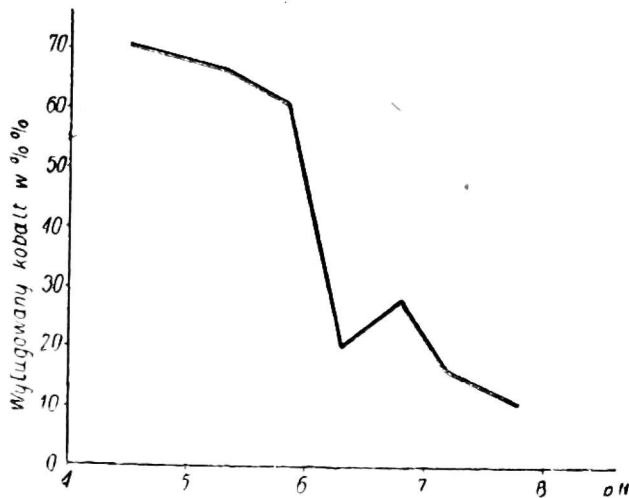
Największy stopień rozpuszczalności kobaltu uzyskano przy pH gleby 4,5 (rys. 1).

Wyniki te pokrywają się z obserwacjami przeprowadzonymi w praktyce rolniczej, zgodnie z którymi w miarę wzrostu pH zmniejsza się przyswajalność kobaltu przez rośliny. Rośliny dzięki obecności CO_2 w bezpośrednim otoczeniu korzeni mogą utrzymać pH w wysokości 3 — 4, dlatego też zawsze posiadają pewne zdolności uruchomienia jonu kobaltu. Oprócz sorpcji wymiennej kobalt podlega w znacznym stopniu sorpcji chemicznej. Kobalt w taki sposób zasorbowany jest najczęściej niedostępny dla roślin. I tak już przy pH 3,2 wytrąca się fosforan kobaltu, a przy pH 6,8 wodorotlenek. W glebach zawierających wapń następuje również wytrącanie się węglanu kobaltu,

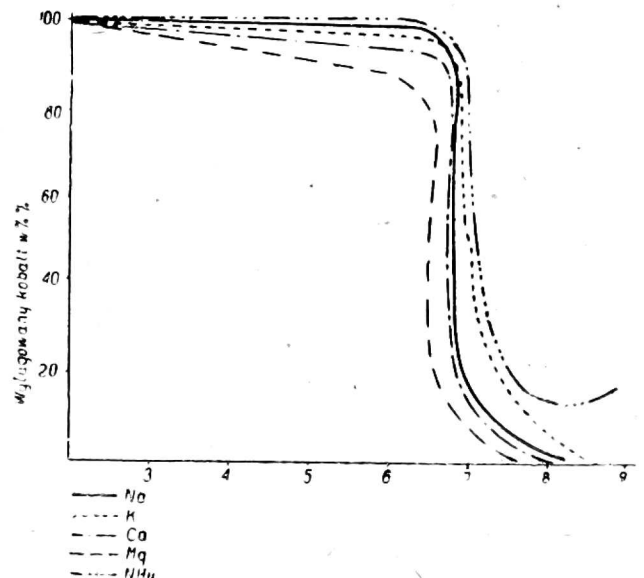
Słabą rozpuszczalność fosforanu kobaltu Young tłumaczy przechodzeniem kwaśnego fosforanu kobaltu w zasadowy w miarę wzrostu pH gleby, według następującego schematu:



Badając wpływ różnych kationów na rozpuszczalność związków kobaltu w glebie, Young stwierdził, że jedynie obecność jonów wodorowych odgrywa decydującą rolę. Pozostałe kationy nie powodują istotnej różnicy w rozpuszczalności kobaltu (rys. 2).

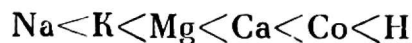


Rys. 1. Rozpuszczalność kobaltu w glebie gliniastej przy różnej wartości pH (wg D. Banerjee)



Rys. 2. Wpływ jonów wodorowych i różnych kationów na rozpuszczalność kobaltu w glebie (wg R. Younga)

Celem dokładniejszego poznania zdolności sorpcyjnej kobaltu Bray (1942) wykonał empiryczne obliczenie współczynnika aktywności (f) na glebie wysyczonej jonami wodorowymi. Ustalił on następujący szereg:



Jak widać kobalt zajmuje pozycję podobną do miedzi w szeregu „energii” wejścia kationów do roztworu glebowego. W związku z tym szereg właściwości sorpcyjnych omawianych dla miedzi jest analogiczny i dla kobaltu.

Kobalt pomimo dużego rozcieńczenia jest sorbowany dość intensywnie z roztworu glebowego. Zasorbowany jon kobaltu z czasem staje się coraz trudniej wypierany z kompleksu sorpcyjnego. W. Spencer i J. Gieseking (1954) wykazali, że w praktyce zdolności sorpcyjne gleb są bardzo podobne w stosunku do kobaltu i wapnia. Autorzy ci badali wpływ stężenia jonów kobaltu na sorpcję w różnych typach sorbentów. Stwierdzili oni, że jedynie przy bardzo niskim stężeniu jonów niewiele wzrasta procent zasorbowanego kobaltu. Spencer w dalszych badaniach wykazał, że kobalt jest sorbowany w dwojakiej postaci: jako jednowartościowy jon wodorotlenowy i dwuwartościowy jon kobaltowy. Proces sorbowania i powstawania jonów przebiega następująco:



Tendencja kobaltu do tworzenia jednowartościowego wodorotlenowego jonu powoduje, że reakcja wymiany pomiędzy kationami następuje nie zawsze w równoważnikowych ilościach oraz ulega dużym zmianom pod wpływem pH. P. Ekman ze współpracownikami (1945) zajmował się wpływem pH gleby na przyswajalność kobaltu przez rośliny. Stwierdził on, że wielkość pobrania przez rośliny kobaltu jest przy pH 4,1 — 4,9 prawie 10-krotnie wyższa niż przy pH 7. Przyswajalność kobaltu przez rośliny jest na ogół bardzo słaba. Podczas gdy ilość przyswajalnego kobaltu wynosi 0,5 — 5,2% ogólnej zawartości kobaltu w glebie, w tych samych warunkach dla miedzi wartość ta wynosi 20 — 30% (wg Ekmana).

Na ogół kobalt, szczególnie w glebach ciężkich, wykazuje tendencje do tworzenia form niewymiennych. Ekman stwierdził, na podstawie paroletnich doświadczeń nad stosowaniem nawozów kobaltowych, że prawie cały kobalt jest sorbowany przez powierzchniową warstwę gleby. Nie zauważył on natomiast wpływu nawożenia kobaltowego już w warstwach gleb poniżej 10 cm.

Jak wykazał A. Hill i współpracownicy (1954) rozmieszczenie kobaltu jest ściśle związane z gliniastą frakcją gleby. Należy sądzić, że niewątpliwie kobalt podlega również biologicznej koncentracji w glebie.

Dotychczasowe osiągnięcia w dziedzinie badań chemizmu miedzi i kobaltu w glebach dały dużo praktycznych wskazówek dla rolnictwa. Obecnie wiadomo na jakich typach gleb należy spodziewać się niedostatecznej ilości kobaltu dla normalnego rozwoju zwierząt oraz gdzie rośliny mogą zachorować z powodu braku przyswajalnej miedzi w glebie. Metody zapobiegania niedoborom kobaltu i miedzi są u nas jeszcze w stadium opracowań eksperymentalnych. Dobrze znane są już jednak w praktyce rolniczej fakty korzystnego działania na glebach torfowych nawozów miedziowych oraz wyleczenia chorego bydła przez zastosowanie soli kobaltowych w pożywieniu.

LITERATURA

1. Banerjee D. K., Bray R. H., Melsted S.W.: Some aspects of the chemistry of cobalt in soils. *Soil Sci.* 75 (1953), s. 421 — 431.
2. Domański E.: Mikroelementy gleb lekkich i ich wpływ na zdrowotność zwierząt domowych. *Postępy Nauk Roln.* 6 (1954) s. 25—39.
3. Ekman P., Karlsson N., Svenberg O.: Investigation concerning cobalt problems in svedish animal husbandry. *Acta Agr. Scand.* 2(1952) s. 103-130.
4. Gazzeri G.: *Neue Theorie des Düngers und seiner rationellen Anwendung im Landbau.* Leipzig (1823) s. 108.
5. Hill A. C., Tots S. J., Bear F. E.: Cobalt status of New Jersey soils and forage plants and factors affecting the cobalt contents of plant. *Soil Sci.* 76 (1953) s. 273—84.
6. Hasler A.: Über das Verhalten des Kupfers im Böden. *Trans. Inter. Congr. Soil. Sci.* 4-th Congr. Amsterdam 2/(1950) s. 249—253,

7. Kidson B. B.: Some factors influencing the cobalt contents of soils. *Jour. Soc. Chem. Ind.* 57/(1938) s. 95—96.
8. Kwieciński R.: Próby wyjaśnienia mechanizmu działania siarczanu miedzi na glebach torfowych. *Pam. PINGW*, 9 (1930) s. 553 — 578.
9. Maksimow A.: Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów. Warszawa (1954) s. 420.
10. Maksimow A., Liwski St.: Mikronawozy na glebach torfowych. *Roczn. Gleb.* 2/(1952) s. 167—204.
- 10a. Maksimow A., Okruszko H.: Sorbcja i elektrodializa miedzi w torfach. *Roczn. Gleb.* 1 (1950), s. 70 — 92.
11. Martson H. R.: Cobalt, copper and molybdenum in the nutrition of animals and plants. *Phys. Rev.* 32/(1952) s. 66—121.
12. Menzel R. S., Jackson N. L.: Sorbtion of copper from acid systems by kaolinite and montmorillonite. *Trans. Inter. Congr. Soil Sci.* 4-th Congr. Amsterdam, 1 (1950) s. 125 — 127.
13. Mitchell R. L.: Cobalt and nickel in soils and plants. *Soil Sci.* 60 (1945), s. 63 — 70.
14. Musierowicz A.: Adsorbcyjne własności torfów. *Roczn. Nauk Roln. i L.* 29/(1933) s. 330—360.
15. Musierowicz A., Krzyszkowski J., Wondrausch A.: Studia nad wpływem wielkości dawki siarczanu miedzi na wysokość plonów ziarna owsa i jęczmienia, uprawianych na dublańskim torfie niskim. *Roczn. Nauk Roln. i L.* 50/(1948) s. 51—70.
16. McNaught K. J., Paul G. W.: A case of cobalt deficiency on limestone soil. *New Zealand Jour. Sci. Tech.* 21/(1940) s. 343—344.
17. Nikitin A. A.: Technological aspects of trace element usage. *Advances in Agronomy* 6/(1954), s. 183 — 197.
18. Spencer W. F., Gieseking J. E.: Cobalt adsorption and release in cation — exchange systems. *Soil Sci.* 78 (1954) s. 267 — 277.
19. Rademacher B.: Über die Veränderungen des Kupfergehaltes, den Verlauf der Kupferaufnahme und den Kupferanzug beim Hafer. *Bodenkunde u. Pflanzenern.* 19/(1940) s. 80 — 108.
20. Steenbjerg F.: Kobber i Jord og Kulturplanter. København, (1940), s. 118.
21. Szkolnik J. M.: Znaczenije mikroelementów w żizni rastienij i ziemledelii. Moskwa (1949) s. 512.
22. Watson J.: The effect of dressing of Co and limestone on the Mo content of some South Island pasture. *New Zealand Jour. Sci. Tech.* 25 A/(1943) s. 162—164.
23. Wiklander L.: Studies on ionic exchange with special reference to the conditions in soils. *Kungl. Lauth. Högsk. Ann.* 14/(1947), s. 3 — 171.
24. Willis L. G., Piland J. E.: The function of copper in soils and its relation to the availability of iron and manganese. *Jour. of Agr. Research.* 52/(1936), s. 467—476.
25. Mikroelementy w żyzni rastenij i żywotnych. Otd. Biolog. Nauk. Izd. Ak. Nauk CCCR. Moskwa (1952), ss. 614.
26. Young R. A.: Some factors affecting the solubility of cobalt. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* 13/(1948), s. 122 — 126.