

## PORÓWNANIE DWÓCH METOD FRAKCJONOWANIA MIEDZI W GLEBACH STREFY SANITARNEJ HUTY MIEDZI W GŁOGOWIE

*Zdzisław W. Kociałkowski, Jean B. Diatta, Witold Grzebisz*

Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu

### Wstęp

Losy metali ciężkich, a w tym i miedzi dostających się do gleby wraz z innymi substancjami zanieczyszczającymi, zależą przede wszystkim od środowiska glebowego, które w sposób charakterystyczny wpływa na każdy z tych pierwiastków. Ocenia się [ANONIM 1988] że rocznie huta miedzi w Głogowie emitowała do atmosfery od 964 do 2810 ton pyłów metalurgicznych, stanowiących jedynie około 0,5–1,5% całkowitej emisji wszystkich pyłów i gazów z tej huty. Oszacowanie potencjalnej fitotoksyczności lub ogólnej toksyczności Cu nie powinno być oparte wyłącznie na oznaczaniu jej całkowitej lub przyswajalnej zawartości w środowisku glebowym [ANONIM 1985]. Zasadnicze znaczenie dla życia roślin ma określenie poszczególnych form w jakich miedź występuje w glebie. W zależności od stosowanych ekstrahentów wyodrębnić można różne jej frakcje [MCLAREN, CRAWFORD 1973a, 1973b; SHUMAN 1985; BRÜMMER i in. 1986; ZEIEN, BRÜMMER 1989]. Jednakże dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin najistotniejsza jest zawartość w glebie form rozpuszczalnych w wodzie i wymiennych. Niekwestionowaną zaletą metody Zeien'a i Brümmer'a jest kolejność stosowania roztworów do frakcjonowania. Stopniowe obniżenie odczynu roztworów od obojętnego do kwaśnego może być interpretowane jako celowe odtworzenie warunków panujących w ryzosferze pod wpływem korzeni roślin.

Praca przedstawia wyniki frakcjonowania miedzi, dokonanego w oparciu o metody: McLaren'a i Crawford'a oraz Zeien'a i Brümmer'a na skażonych próbkach gleb.

### Materiały i metodyka

Próbki gleby do niniejszej pracy pochodzą ze strefy sanitarnej huty miedzi w Głogowie. Pobrano je w 6 miejscach z warstwy 0–20, 20–40 i 40–60 cm. Właściwości fizyczne i chemiczne gleb oznaczono w powietrznie suchych próbkach powszechnie stosowanymi metodami w Stacji Chemiczno-Rolniczej. Pojemność wymienną kationów (T) oznaczono według zmodyfikowanej metody Mehlicha (pH 8,2) [KOCIAŁKOWSKI, RATAJCZAK 1984]. Odczyn gleby oznaczono potencjometrycznie w zawiesinie 0,01 mol  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  [ANONIM 1994] (tab. 2). Frakcjonowania mie-

Tabela 1; Table 1

Roztwory ekstrakcyjne stosowane do frakcjonowania Cu z poszczególnych gleb  
Extractants used for Cu fractionation of the soils

Metoda: Method - A			Metoda: Method - B				
Forma Form	Roztwór Solution	Stosunek gleba : roztwór Soil : solu- tion ratio	Warunki Conditions	Forma Form	Roztwór Solution	Stosunek gleba : roz- twór Soil : solu- tion ratio	Warunki Conditions
Wodnorozpuszczalna Water soluble	H <sub>2</sub> O	1 : 12,5		Wodnorozpuszczalna Water soluble	1 mol NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ·dm <sup>-3</sup> pH 7,0		
Wymienna Exchangeable	0,5 mol CaCl <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>			Łatwo dostępna * Easily available *	1 mol NH <sub>4</sub> OAc·dm <sup>-3</sup> pH 6,0		
Adsorbowana na ile Adsorbed in clay	25 g CH <sub>3</sub> COOH·kg <sup>-1</sup>		Próbki wytrząsano przez 2 godz., a następnie dekan- towano po 24 godz.	Związana z tlenkami Mn Bound with Mn oxides	0,1 mol NH <sub>2</sub> OH·HCl·dm <sup>-3</sup> pH 5,5		Próbki wytrząsano przez 2 godz., a następnie dekantowano po 24 godz. i zalewa- no kolejnymi roztworami
Adsorbowana na materii organicznej Adsorbed in organic matter	0,1 mol K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·dm <sup>-3</sup>	1 : 25	i zalewano kolejnymi roztworami	Związana z materią organiczną; Bound on organic matter	0,025 mol NH <sub>4</sub> EDTA·dm <sup>-3</sup> pH 4,6	1 : 25	Soil samples were shaken for two hours and the subsequent solutions were added after 24 h decantation
Okludowana na wolnych tlenkach Occluded in free oxides	0,1 mol C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·dm <sup>-3</sup> + 0,175 mol (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·dm <sup>-3</sup> pH 3,25		Soil samples were shaken for two hours and the sub- sequent solutions were added after 24 h decantation	Związana z kryształicznymi tlenkami Fe; Bound with Fe oxides	0,2 mol (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·dm <sup>-3</sup> pH 3,25		
Pozostałość Residual	HCl + HNO <sub>3</sub> (3 : 1)	1 : 10		Związana z tlenkami Fe Bound with Fe oxides	0,2 mol (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·dm <sup>-3</sup> + Witamina C; Vit. C pH 3,25		
				Pozostałość Residual	HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> (1 : 3)		

\* - Specyficznie adsorbowana na powierzchniach, okludowana i związana przez węglany jak również metaloorganiczne kompleksy gleby; Specifically adsorbed on surfaces, occluded and bound with carbonates as well as metaloorganic soil complexes

EDTA - Kwas etylenodwuaminocetooctowy; Ethylenediaminetetraacetic acid

Tabela 2; Table 2

Niektóre właściwości fizyczne i chemiczne oraz całkowita zawartość miedzi w glebach  
Some physical and chemical properties and total copper content in soils

Typ gleby (numer) Soil type (number)	Części ilaste Clay (g·kg <sup>-1</sup> )	Węgiel organiczny Organic carbon (g·kg <sup>-1</sup> )	T CEC (mmol(+)-kg <sup>-1</sup> )	pH 0,01 mol CaCl <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	Cu ogółem Total Cu (mg·kg <sup>-1</sup> )
Pył gliniasty Silty clay (1)	255	8,8	45,1	4,65	540,0
Pył gliniasty Silty clay (2)	230	8,6	38,0	4,60	650,0
Pył gliniasty Silty clay (3)	215	7,8	38,0	4,55	750,0
Gлина piaszczysta Loamy sand (4)	160	7,8	45,0	4,85	950,0
Piasek gliniasty Medium sand (5)	177	9,0	45,0	4,70	1050,0
Piasek gliniasty mocno pylasty; Loamy sand (6)	230	9,6	53,6	4,65	1400,0

T; CEC – Pojemność wymienna kationów; Cation exchangeable capacity

dzi na poszczególne formy dokonano wg metod MCLAREN i CRAWFORD [1973a] oraz ZEIEN i BRÜMMER [1989], zwanych w dalszej części pracy odpowiednio metodami A i B (tab. 1). Całkowitą zawartość miedzi oznaczono w mieszaninie stężonych kwasów HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> i przyjęto ją za 100%. Ilościowej analizie Cu dokonano w dwóch powtórzeniach, a w tab. 3 przedstawiono średnie wartości. Miedź oznaczono za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej (ASA) Varian Spectra 250 plus. Oceny stopnia względnego wzbogacenia warstwy powierzchniowej (0–20 cm) w stosunku do przylegającej jej warstwy 20–40 cm dokonano na podstawie indeksów (RTE) [COLBOURN, THORNTON 1978] wyrażanych stosunkiem całkowitej zawartości Cu w warstwie 0–20 cm do jej całkowitej zawartości w warstwie 20–40 cm. Obliczenia statystyczne opracowano za pomocą pakietu Statgraphics.

## Wyniki i dyskusja

Poddane analizie gleby wykazują odczyn generalnie kwaśny, który się wahał w bardzo wąskim zakresie (4,55–4,85). Zawartość materii organicznej mieściła się także w wąskim przedziale od 8,8 do 9,6 g·kg<sup>-1</sup>. Pojemność wymienna kationów (T) wynosiła od 38,0 do 53,6 mmol(+)-kg<sup>-1</sup>, co wskazuje na względnie małą buforowość tych gleb w stosunku do miedzi oraz ich potencjalną podatność na chemiczną degradację. Całkowita zawartość miedzi w badanych próbkach (od 540 do 1400 mg·kg<sup>-1</sup>) wskazuje na silne zanieczyszczenie gleb strefy sanitarnej (tab. 2). Zawartości te wielokrotnie przekraczają wartości krytyczne spotykane w glebach uprawnych [ANONIM 1985; KABATA-PENDIAS 1993; ANONIM 1999].

Tabela 3; Table 3

Zawartość miedzi w poszczególnych frakcjach oznaczonych dwiema różnymi metodami  
 Copper content in particular fractions determined by two fractionation methods

		Frakcje miedzi; Copper fractions (mg Cu·kg <sup>-1</sup> )									
		Metoda; Method - A									
Numer gleby Soil number	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	Σ (F <sub>1</sub> -F <sub>6</sub> )			
1	5,0	99,0	313,0	102,0	48,0	73,0		640,0			
2	5,0	110,0	336,0	104,0	49,0	71,0		675,0			
3	śląd; trace	115,0	448,0	112,0	58,0	116,0		889,0			
4	5,0	184,0	520,0	177,5	80,0	259,0		1225,5			
5	5,0	270,5	569,0	198,0	70,5	152,0		1265,0			
6	5,6	506,0	462,0	171,0	60,0	219,0		1423,6			
		Metoda; Method - B									
Numer gleby Soil number	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	Σ (F <sub>1</sub> -F <sub>7</sub> )			
1	64,5	158,5	62,0	67,5	28,8	10,1	30,6	422,0			
2	65,0	173,0	67,5	65,5	25,6	10,6	27,0	434,2			
3	69,0	204,5	79,0	70,5	32,0	74,1	28,0	557,1			
4	22,0	440,5	157,0	141,0	70,5	35,4	9,0	875,4			
5	127,5	295,0	152,5	140,0	59,5	29,6	64,9	869,0			
6	166,0	364,5	129,0	132,0	67,5	38,7	71,0	968,5			

Szczegóły, patrz tabela 1, 2; For details, see Table 1, 2

Tabela 4; Table 4

Współczynniki korelacji prostej między zawartością Cu w frakcjach a niektórymi właściwościami fizykochemicznymi gleb (n = 6)  
 Linear correlation coefficients between Cu contents in fractions and some physico-chemical soil properties (n = 6)

Cecha Feature	Frakcje miedzi (metoda A) Copper fractions (method A)						Frakcje miedzi (metoda B) Copper fractions (method B)								
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>1</sub> + F <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>1</sub> + F <sub>2</sub>
C organiczny Organic C	0,62	0,71	-0,06	-0,86*	0,75	-0,99*	-0,63	0,86*	-0,04	0,09	0,24	0,20	-0,42	0,86*	0,33
Frak. il.; Clay	-0,02	-0,08	-0,86*	-0,75	-0,95***	-0,63	-0,08	0,21	-0,72	-0,84*	-0,73	-0,67	-0,28	0,14	-0,55
T; CEC	0,60	0,86*	0,30	0,60	0,30	0,61	0,87*	0,63	0,86*	0,53	0,66	0,72	-0,12	0,92	0,77
pH	0,52	0,14	0,51	0,66	0,80	0,74	0,15	-0,30	0,79	0,76	0,74	0,74	-0,22	-0,24	0,57
Cu ogółem Total Cu	0,30	0,95***	0,67	0,79	0,51	0,77	0,96***	0,72	0,75	0,75	0,81*	0,85*	0,28	0,69	0,95***

\* - Istotne na poziomie  $\alpha = 0,05$ ; Significant at 5% level

\*\*\* - Istotne na poziomie  $\alpha = 0,005$ ; Significant at 0.5% level

T; CEC - Pojemność wymienna kationów; Cation exchangeable capacity

n - Ilość próbek; Number of samples

Dla prawidłowego wzrostu roślin i mikroorganizmów glebowych najistotniejsza jest zawartość miedzi rozpuszczalnej w wodzie oraz w 1 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Przy frakcjach wodnorozpuszczalnych należy także uwzględnić frakcję wymienną (Cu-CA), czyli oznaczoną w 0,5 mol  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  (metoda A) i w 1 mol  $\text{NH}_4\text{OAc} \cdot \text{dm}^{-3}$  (metoda B). Poziom miedzi tej frakcji jest bardzo wysoki i wahał się od 104,0 do 511,6 oraz 223,0 do 530,5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , odpowiednio dla metod A i B. W wartościach względnych jest to odpowiednio rzędu 16–36% oraz 53–55% miedzi ogółem. Ilości miedzi wymiennej oznaczone metodami A i B wskazują na związek z właściwościami roztworów ekstrakcyjnych. Zatem bezpośrednie porównanie ilości miedzi w poszczególnych frakcjach obu metod powinno być wykonane z należytą ostrożnością. Należy zaznaczyć, że niezależnie od stosowanej metody, ilości Cu we frakcjach potencjalnie przyswajalnych ( $F_1 + F_2$ ) są bardzo duże, stanowiąc możliwość występowania bezpośredniego zagrożenia dla życia roślin jak i mikroorganizmów glebowych. Jeżeli uwzględnić wartość 0,7  $\text{mg} \cdot \text{Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$  [GUPTA, HANI 1989], powyżej której pojawia się toksyczność mikrobiologiczna, to w naszym przypadku ten próg jest przekroczony kilkaset razy (tab. 3). Oznaczyłoby to, że na tych glebach bardzo kwaśnych do kwaśnych, z małą zawartością materii organicznej oraz pojemnością sorpcyjną, występuje wyraźne zagrożenie wymywania znacznych ilości miedzi.

Ilość miedzi wszystkich frakcji oznaczonych metodą B wahała się w przedziale 67–92% miedzi ogółem, natomiast w przypadku metody A od 102 do 129%. Podobne wyniki uzyskał RACHWAŁ i in. [1990] przy frakcjonowaniu miedzi i cynku metodą A. Jedynie dla ołowiu suma wszystkich frakcji była zawsze mniejsza od całkowitej jego zawartości. Wynikałoby więc z tego, że w obrębie danej metody frakcjonowania możemy się spodziewać różnych odchyłeń w stosunku do całkowitej zawartości.

Zależności prostoliniowe między poszczególnymi frakcjami miedzi oznaczonymi metodami A i B są zróżnicowane (tab. 4). Współczynniki korelacji między frakcjami miedzi w obu metodach a frakcją ilastą są generalnie ujemne i nieistotne (przy  $\alpha = 0,05$ ) za wyjątkiem frakcji  $F_3$  (obu metod) i  $F_5$  (Metoda A). Niemniej bardzo wysoka zależność wystąpiła między sumą  $F_1 + F_2$  a całkowitą zawartością miedzi, wynosząca  $r = 0,95^{***}$  (metoda B) i  $r = 0,96^{***}$  (metoda A). Wynikałoby z naszych wyników, że właściwości fizyczne i chemiczne gleb miały mniejszy wpływ na występowanie miedzi w roztworze glebowym niż jej całkowita zawartość, niezależnie od stosowanej metody frakcjonowania.

Przemieszczanie miedzi w glebie, poza właściwościami fizycznymi i chemicznymi, zależy także od jej zawartości. Ocenia się, że jej ruchliwość jest względnie mała i generalnie miedź ma tendencję akumulowania się w wierzchnich warstwach gleby. Obliczone indeksy względnego wzbogacenia warstwy powierzchniowej (RTE\*), według COLBOURN i THORNTON [1978] dla poszczególnych gleb są następujące:

#### Numery gleb

RTE*	1	2	3	4	5	6
	43	52	60	29	16	19

\*RTE: Indeks względnego wzbogacenia warstwy powierzchniowej (stosunek całkowitej zawartości Cu w warstwie 0–20 cm do całkowitej zawartości w warstwie 20–40 cm)

Relative topsoil enhancement index (ratio of total Cu contents in 0–20 cm to 20–40 cm layers)

Zanieczyszczenie miedzią warstwy 20–40 cm jest względnie małe (gleby Nr 4, 5, 6) do znikomego lub śladowego (gleby Nr 1, 2, 3). Na glebach o „podglebiach” bardzo zanieczyszczonych metalami ciężkimi, wartości tych współczynników będą małe, na co zwrócili uwagę COLBOURN i THORNTON [1978] na terenach skażonych ołowiem (Pb), gdzie wartości RTE wahały się w granicach od 1,5 do 2,0.

Na podstawie tych indeksów można w prosty sposób sklasyfikować różne obszary pod względem ich stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Strategiczne zagospodarowanie terenów w okolicach huty miedzi w Głogowie może opierać się między innymi na użytkowaniu roślin, które silnie rozbudowują swój system korzeniowy poniżej warstwy 15–20 cm w głąb gleby.

### Wnioski

1. Metody frakcjonowania zastosowane w pracy dały różne ilości poszczególnych frakcji. Najwięcej miedzi, w stosunku do zawartości całkowitej, ekstrahowano metodą McLaren'a i Crawford'a, a najmniej metodą Zeien'a i Brümmer'a.
2. Najwięcej miedzi z frakcji wymiennej ekstrahowała metoda Zeien'a i Brümmer'a, natomiast metoda McLaren'a i Crawford'a ekstrahowała więcej miedzi z frakcji specyficznie związanej z ilem.
3. Wysoka zależność wystąpiła między sumą  $F_1 + F_2$  a całkowitą zawartością miedzi, wynosząca  $r = 0,95^{***}$  dla metody Zeien'a i Brümmer'a oraz  $r = 0,96^{***}$  w przypadku metody McLaren'a i Crawford'a.
4. Obliczone współczynniki RTE wskazują na zróżnicowaną zawartość miedzi w podglebiu. Generalnie wynika z nich, że miedź nie uległa znacznemu przemieszczaniu do głębszych warstw.

### Literatura

ANONIM 1985. *Zalecenia nawozowe. Cz I. Liczby graniczne dla wyceny zawartości w glebach makro i mikroelementów.* Praca zbiorowa, IUNG Puławy: 34 ss.

ANONIM 1988. *Ochrona środowiska i gospodarka wodna.* Rocznik Statystyczny. Opracowania statystyczne, Depart. Roln. i Gosp. Żywn., GUS. Warszawa: 178–185.

ANONIM 1994. Polska Norma. Polski Komitet Normalizacyjny, nr ref. PrPN-ISO 10390 (E), Jakość gleby i oznaczanie pH. Pierwsze wydanie.

ANONIM 1999. Dziennik Ustaw. Nr 72, poz. 813, załącznik Nr 2: 3891.

BRÜMMER G.W., GERT J., HERMS U. 1986. *Heavy metal species, mobility and availability in soils.* Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 149: 383–398.

COLBOURN P., THORNTON I. 1978. *Lead pollution in agricultural soils.* J. Soil Sci. 29: 513–526.

GUPTA S.K., HANI H. 1989. *Méthode pour la détermination dans les sols les concentrations de métaux lourds disponibles pour les plantes et les microorganismes et vérification dans les zones contaminées*. Rapport final COST 681, Nr 2. (FAC).

KABATA-PENDIAS A. 1993. *Behavioural properties of trace metals in soils*. Applied Geochemistry 2: 3–9.

KOCIAŁKOWSKI W.Z., RATAJCZAK M.J. 1984. *Uproszczona metoda oznaczania kationów wymiennych i kationowej pojemności wymiennej gleb wg Mehlicha*. Roczn. AR, CXLVI: 106–116.

McLAREN R.G., CRAWFORD D.W. 1973a. *Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils*. J. Soil Sci. 24(2): 172–181.

McLAREN R.G., CRAWFORD D.W. 1973b. *Studies on soil copper I. The specific adsorption of copper by soils*. J. Soil Sci. 24: 443–452.

RACHWAŁ L., SIENKIEWICZ A., KOMISAREK J., KOCIAŁKOWSKI W. 1990. *Rozmieszczenie na różnych głębokościach oraz frakcjonowanie Cu, Pb, Zn w glebach strefy ochronnej Hut Miedzi w Głogowie*. PTPN, Tom LXIX: 101–114.

SHUMAN L.M. 1985. *Fractionation method for soil microelements*. Soil Sci. 140(1): 11–22.

ZEIEN H., BRÜMMER G.H. 1989. *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden*. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. Vol. 59: 505–510.

**Słowa kluczowe:** skażenie miedzią, frakcjonowanie miedzi, indeks względnego wzbogacenia (RTE)

### Streszczenie

W niniejszej pracy porównano dwie metody frakcjonowania miedzi: McLaren'a i Crawford'a (metoda A) oraz Zeien'a i Brümmer'a (metoda B). Próbkę gleby do niniejszej pracy pochodzi z strefy sanitarnej huty miedzi w Głogowie. Pobrano je z warstwy 0–20 cm. Całkowita zawartość miedzi w badanych próbkach wynosi od 540 do 1400 mg·kg<sup>-1</sup>. Poddane analizie gleby wykazują odczyn kwaśny. Zawartość materii organicznej mieściła się także w wąskim przedziale od 8,8 do 9,6 g·kg<sup>-1</sup>. Pojemność wymienna kationów (T) wynosiła od 38,0 do 53,6 mmol(+)·kg<sup>-1</sup>. Najwięcej miedzi z frakcji wymiennej ekstrahowała metoda B, natomiast metoda A ekstrahowała więcej miedzi z frakcji związanej z ilem. Wysoka zależność wystąpiła między sumą  $F_1 + F_2$  a całkowitą zawartością miedzi, wynosząca  $r = 0,95^{***}$  dla metody B oraz  $r = 0,96^{***}$  w przypadku metody A. Obliczone współczynniki RTE wskazują na zróżnicowaną zawartość miedzi w „podglebiu”. Generalnie wynika z nich, że miedź nie uległa znacznemu przemieszczaniu do głębszych warstw.



COMPARISON OF TWO COPPER FRACTIONATION METHODS  
IN SOILS OF THE GŁOGÓW COPPER SMELTER'S SANITARY ZONE*Zdzisław W. Kociałkowski, Jean B. Diatta, Witold Grzebisz*

Department of Agricultural Chemistry, Agricultural University, Poznań

Key words: copper contamination, copper fractionation, relative topsoil enhancement index (RTE)

## Summary

Two copper fractionation methods were compared in the current work: Zeien and Brümmer versus McLaren and Crawford methods. Soil samples were taken from a 0–20 cm depth at the sanitary zone in the vicinity of the Głogów copper smelter. Total copper contents ranged from 540 to 1400 mg·kg<sup>-1</sup> soil. Soils under investigation were mostly acidic (pH varying within 4.55–4.85) at organic matter content ranging from 8.8 to 9.6 g·kg<sup>-1</sup>. The cation exchangeable capacity (CEC) was relatively low and varied from 38.0 do 53.6 mmol(+)·kg<sup>-1</sup>. The zeien and Brümmer's method extracted more exchangeable copper whereas the McLaren and Crawford's method extracted more copper bound with clay. Strong relationship ( $r = 0.95^{***}$ ) was obtained between the sum  $F_1 + F_2$  and total copper content for Zeien and Brümmer's method. In the case of McLaren and Crawford's method the correlation coefficient was  $r = 0.96^{***}$ . Relative topsoil enhancement indices (RTE) showed differentiated copper contents in the subsoil. On the basis of these indices it may be concluded that copper did not strongly migrate downward to lower soil layers.

Dr Zdzisław W. **Kociałkowski**

Katedra Chemii Rolnej

Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego

ul. Wojska Polskiego 71F

60–625 POZNAŃ