

A TALAJKÉMIA KIALAKULÁSA ÉS NÉHÁNY JELENKORI PROBLÉMÁJA 'SIGMOND MUNKÁI TÜKRÉBEN

DARAB KATALIN

a mezőgazdasági tudományok kandidátusa

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet, Budapest

A talaj mint természeti képződmény része s terméke a bioszférának. Tulajdonságait meghatározzák azok az erők és környezeti tényezők, melyek kialakulására, fejlődésére hatnak.

A talaj egyrészt sajátos természeti képződmény, másrészt fizikokémiai és kolloidkémiai jellegét tekintve szilárd-, folyadék- és gázhalmazállapotú komponensek heterogén polidiszperz rendszere. Ebben a bonyolult összetett rendszerben az egyes fázisok összetétele, a különböző fázisok aránya, kölcsönhatása meghatározott a talaj képződési tényezői által, s ezek hatására térben és időben változik. Az egyes fázisok összetételének megismerése a különböző fázisok közötti kölcsönhatások leírása közelebb visz a talaj s talajképződési folyamatok megismeréséhez. Tanulmányozása azonban éppen a bonyolult és összetett voltánál fogva sajátos módszereket s utakat követel meg és még ma is igen messze vagyunk attól, hogy a talajt a saját természetes állapotában vizsgálni, a végbemenő kémiai, fiziko-kémiai, kolloidikai, ásványtani folyamatokat kvantitatíve jellemezni tudjuk.

Az a felismerés, hogy a talaj összetételének vizsgálata sajátos módszereket követel, s hogy a talajtannak mint önálló tudománynak a léte, fejlődése megköveteli a talaj vizsgálati módszereinek kifejlesztését, egységesítését már az első 1909-ben Budapesten agreológiai konferencián felvetődött. Ez az igény tükröződik az elhangzott előadásokban éppen úgy, mint a konferencia határozataiban.

A következő évben Stockholmban tartott második agreológiai konferencia tematikájában a talajtani vizsgálati módszerek már igen jelentős szerepet kaptak. A konferencia hat témaköréből három teljes egészében (I. A talajok mechanikai elemzése; II. A talaj kolloidjai; III. Talajkivonatok készítése kémiai analízisre), egy pedig részben a talajvizsgálati módszerekkel, azok elméleti háttérével, valamint az elemzési adatok felhasználásának lehetőségeivel foglalkozott. A III. sz. témacsoportban a bevezető előadást 'Sigmond tartotta (1910). 'Sigmond előadásában igen határozottan leszögezte, hogy a talajtani vizsgálati módszereinek, ezek rendszerének eltérőnek kell lennie a kőzetek geológiai ásványtani vizsgálatának rendszerétől. Itt (a talaj elemzésnél) a fő-

súly a kémiai elemzésen van, mely a mineralógiai vizsgálatokkal kiegészíthető. „Erre a magyarázat — írja — a talaj tulajdonságainak sajátosságaiban rejlik.” „A talaj a kőzet és ásványok mállásának terméke. A különböző és sokféle talajképződési tényező hatására a talaj ásványi nyersanyagából új, ásványtanilag nem meghatározott kémiai vegyületek képződnek, s a szervesetlen anyagok szervesekkel gazdagodnak.”

’Sigmond előadásában kitért arra, hogy a talajanalízisek feladata igen különböző lehet, s a vizsgálat módszerét a feladatnak megfelelően kell kiválasztani. Ezért a kémiai analízis előfeltételének tartja a megoldandó feladat helyes megismerését és meghatározását.

A talajvizsgálatokat jellegük és feladatuk szerint négy csoportba osztjuk:

1. A talajfelvételezésnél, a talajtípusok előzetes jellemzéséhez szükséges, egyszerű helyszíni vizsgálatok.

2. A talajtípusok és változatok pontosabb kémiai jellemzéséhez szükséges laboratóriumi vizsgálatok.

3. A talaj tápanyagellátottsága és közelebbi összefüggései a növénytermesztéssel.

4. A növényekre káros anyagok, pl. vízben oldható sók, vízzoldható humuszanyagok meghatározása.

Hangsúlyozza, hogy a helyes kémiai analízis előfeltétele megfelelő és jól végrehajtott mintavételezés. A mintavételezés módszere kell hogy a vizsgálat céljától függjön.

A talajtérképezésnél a fő cél a talajtípusok jellemzése, ebben az esetben a talajprofilt vizsgáljuk. A mintavételezés a tipikus talajszelvények jellemző rétegeiből történik. A jellemzés pontosítására célszerűnek tartja három tipikus talajszelvény megfelelő szintjeiből vett minták átlagának vizsgálatát.

A tápanyag-ellátottság vizsgálatokhoz a szántott réteg és az alatta levő gyökérzóna átlagmintáinak vizsgálatát javasolja.

A növényekre káros anyagok vizsgálatánál véleménye szerint a mintavételezés módja függ attól, hogy milyen anyagokra történik a vizsgálat. ’Sigmond munkásságának kezdetétől igen nagy súlyt fektetett a szikes talajok vizsgálatára. Kidolgozta a hazai szikes talajok osztályozási rendszerét, azok összes só és szódá lúgosságának megfelelően. Magyarországon először készített szikesedési térképet. A szikes talajok felvételezésével kapcsolatban a következőket írja: „Eddigi ismertett tapasztalataimból ismeretes, hogy a szikes talaj sajátosságai közé tartozik, hogy a sók eloszlása úgy vízszintes mint függőleges irányban nagyon változó. Éppen ezért nagyobb területek sótartalmát csak akként becsülhetjük meg, hogy a talajt a benne foglalt sók szerint osztályozzuk és az egy osztályba tartozó területek kiterjedését meghatározzuk.” Véleménye szerint a mintavételek helyét nem célszerű előre megállapított rendszerrel egyenlő távolságokban elhelyezni, hanem annak alkal-

mazkodnia kell a helyszíni tapasztalatokhoz, elsősorban a növényi takaró összetételéhez. A mintavételezéseknek olyanoknak kell lennie, hogy a sók vízszintes és függőleges elosztását egyaránt jellemezze.

A kémiai vizsgálatok további közös általános problémája a kivonat készítés. A talajban azonos elemek igen különböző ásványok, kémiai vegyületek alkotórészei lehetnek, s ennek megfelelően kötési erősségük, oldhatóságuk is eltérő. A kivonatok készítésénél az alkalmazott oldószer milyensége, koncentrációja, a talaj és kivonószer aránya, a kölcsönhatás ideje, a kivonat készítés hőmérséklete egyaránt befolyásolják a kapott kivonat koncentrációját, kémiai összetételét. Ahhoz, hogy megfelelő vizsgálati módszereket kidolgozzunk és alkalmazzunk, ismerni kell a talajt alkotó szervetlen és szerves anyagok milyenségét, ezek tulajdonságait, kristályállapotát, általános kémiai összetételét, oldhatóságát, a talaj milyen szemcseméretű alkotórészeiben található stb. A század elején ezek az anyagok még nem vagy csak részben voltak ismeretesek. 'Sigmond a Stockholm-i Kongresszuson a talaj anyagát vizsgálati szempontból a következő három csoportra osztja:

1. A mállott és könnyen málló talajalkotórészek kémiai komponenseinek meghatározása.

2. A nem mállott s a mállásnak ellenálló ásványi talajrészek mennyiségi határozása.

3. A talaj humuszanyagainak vizsgálata.

A felosztásból is kitűnik, hogy a mállás és talajképződés eredményeként képződő, elsősorban a talaj kolloid frakciójában lévő anyagok összetétele, kémiai és kristályszerkezetet még igen kevésbé volt ismeretes.

Hissink ugyanezen a kongresszuson tartott előadásban a talaj kolloid alkotórészeit a következőképpen csoportosítja;

a) humusz anyagok

b) kolloid vasoxidok

c) kolloid kovásv

d) amorf kolloidális szilikátok.

A talaj nem kolloid állapotú anyagai közé sorolja a kvarcot, szilikát fragmentumokat, az egyszerű sókat (CaCO_3 , foszfátok, kloridok, szulfátok).

Már ezen a kongresszuson felvetődött a talaj mállott anyagát képező egyes komponensek és modellekben előállított gélek hasonlósága a természetes víztartalmú alumíniumszilikátokhoz. STREMMÉ ezeknek három csoportját különíti el:

kaolin,

zeolitok,

nem kristályos ásványok, mint allophan, halloysit, montmorillonit.

Úgy az előadásokban, mint a vita során elhangzottak a talaj kolloid fázisának adszorpcióképességére vonatkozó utalások. Igen sok éles kritikai megjegyzés illette a mállott rész vizsgálatára javasolt híg savas kivonat

készítés módszerét is. Így pl. Kosszovics felhívta arra a figyelmet, hogy a kolloidok vizsgálatára, amely egy fizikai állapotnak tekinthető ellentmondásos, egy kémiai analitikai módszer alkalmazása. A kivonat készítése során a sav hatására a mállás termékek többsége oldatba megy, de kioldhatja más ásványok alkatrészeit is. A vita során kirajzolódott a talajkémia azon négy iránya, mely a következő évtizedekre megszabta a talajkémia főbb kutatási irányait.

I. A talajképződés során végbemenő ásványi átalakulások, a talaj kolloid állapotú részecskéinek kémiai összetétele, szerkezete.

II. A talajkolloidok viselkedése vele egyensúlyt tartó oldatok összetételének függvényében, a talaj-kolloidok állapotváltozásainak jellemzése.

III. A talaj adszorpcióképességének vizsgálata, az adszorpció különböző formáinak elválasztása, az egyensúly feltételeinek meghatározása.

IV. A fentiek megismerésétől függő s a kor technikai színvonalának megfelelő egységes vizsgálati módszertan kidolgozása.

I. A talajképződés során végbemenő ásványi átalakulások a talaj kolloidállapotú részeinek kémiai összetétele és szerkezete

Hosszú lenne felsorolni mindazokat a vizsgálatokat s eredményeket, melyek a korszerű talajkémiai ismeretek megalapozásához vezettek. Itt csupán azokra az eredményekre szorítkozhatunk, melyek egy-egy hosszabb periódus és az ezalatt összegyűlt vizsgálati anyag alapján újabb fejlődési szakaszt jelentettek. Ilyen lépés volt a talaj kolloid frakciójának megismeréséhez HENDRISCH és FREY (1930), valamint KELLEY DORE és BROWN (1931) azon felismerése, hogy a talaj szervesetlen kolloidjai általában kristályosak. Kristályszerkezetük nem a zeolitokéhoz, hanem a bentonitban előforduló kristályos alumínium szilikátokéhoz hasonló. Kelley erről a leningrádi 1933-ban tartott második nemzetközi kongresszusra beküldött dolgozatában a következőket írja: „A talaj szervesetlen báziscserélő anyaga valószínűleg tényleges ásvány, mely közeli rokonságban van az ásványoknak azon osztályával, mely az ásványtanosok előtt mint agyag ismeretes. A legtöbb agyagásvány alumínium-hidroszilikát, s báziskicserélő erejük nincsen, de legalább egy, nevezetesen a montmorillonit, amely magnézium-alumíniumszilikát meghatározott báziskicserélő erővel rendelkezik. Úgy tűnik, a talajkolloidok ezzel szoros rokonságban vannak.”

Ez a felfedezés vezetett azoknak a különböző agyagásványoknak az identifikálásához és szerkezetének megállapításához (montmorillon sor, hidrocillám, kaolinit, halloysite), melyek a talaj kationcserélő képességének hordozói. Az agyagásványok szerkezetének megismerése együtt járt a vizsgálati módszerek s diagnosztikai rendszerek kifejlesztésével. Ma már a talajban előforduló főbb agyagásványok szerkezete ismert, minőségileg jól meghatároz-

ható. Mennyiségi meghatározásuk azonban éppen a talaj anyagának összetett volta miatt ma sem megoldott.

Legáltalánosabban alkalmazott módszerei a belső standardok alkalmazására, Rtg. thermálanalitikai és kémiai analízisek együttes értékelése. A belső standard módszer alkalmazásánál nehezíti az értékelést a talajásványok kristályosodottsági fokának igen széles skálája, az amorf anyagok jelenléte, a kémiai összetétel változékonysága. Rtg. thermálanalitikai, kémiai analízisek együttes értékelésénél a kristályos anyagok összetételének változékonysága, az amorf anyagok jelenléte nehezíti a pontos mennyiségi elemzést. Mindkét módszernél nehézséget jelent a közberétegzett, különösen pedig a rendszer-telenül közberétegzett agyagásványképződmények jelenléte az üledékes kőzetek és talajok agyagfrakciójában. Viszonylag igen keveset tudunk ma még az agyagásványképződés és átalakulás talajtani feltételeiről. Meg kell ismernünk azokat a termodinamikai tényezőket, melyek alacsony hőmérsékleten az agyagásványok stabilitását, az amorf s kristályos átalakulást, az alumíniumszilikátok hidratálódását, az izomorf helyettesítéseket meghatározzák. Úgy gondolom a közberétegzett képződmények felismerése, identifikálása e feladat megoldásához fontos, de csupán kezdeti lépés.

II. *A talaj kolloidok felületi tulajdonságai, állapotváltozásai a velük egyensúlyban levő oldatok függvényében*

Azt a feltevést, hogy a talaj kicserélő képessége annak kolloid részecskéihez kötődik, először VAN BEMMELEN munkáiban találhatjuk meg. Véleménye szerint a talaj adszorpcióképességének hordozói a hidrogének, melyek a kőzetek mállásánál felszabaduló $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és SiO_2 -ből képződnek sóoldatokkal való kölcsönhatás eredményeként. A képződött hidrogél kationjai kicserélhetők.

VAN BEMMELEN elképzeléséhez sokban hasonló GEDROICZ elképzelése, aki a talaj szervesetlen kicserélő képességgel bíró részecskéit két csoportba osztotta:

- a) rendkívül finom aprózottságú kőzet fragmentumok,
- b) együttesen kicsapódott kolloid kovasav, $\text{Al}(\text{OH})_3$ és $\text{Fe}(\text{OH})_3$ új, az eredeti kőzetben nem levő amorf vegyületei.

A talajkolloidok elektronegatív tulajdonságairól először WIEGNER (1912) munkáiban találunk anyagot. WIEGNER feltételezte, hogy a negatív kötés a hidroxil és SiO_3 -ionok adszorpciója által alakul ki. Később ezt az elméletét tovább fejlesztve, a talaj adszorpciós komplexének modelljévé, a kicserélő részecskék felületének szerkezetét úgy írja le, mint amely három részből tevődik össze:

- a) a mag (pl. hidrogél),
- b) az adszorbeált anionok (OH^- SiO_3^{--}) rétege a maghoz közel,

c) a negatív töltésű réteget körülvevő kationok diffúz rétege.

Később a talajkolloidokat elektronegatív, s elektropozitív részecskékre osztja, mind kettőnél megkülönböztetve azokat, melyek savas, amelyek lúgos közegben diszpergálódnak.

Lényegében WIGNERREL azonos alapon MATTSON (1928) kimutatja azt, hogy a talajkolloidok töltése a közeg pH értékétől függően változik. A talaj szervesetlen kolloid része basoid ($\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$) és acidoid (kovasavak) részekből áll. Az izoelektromos pont pH értéke a basoid és acidoid vegyületek arányától függ. Az izoelektromos precipitátum kovasav és másfélszeres oxidok kémiai vegyülete, melyben a kovasav szabadon maradó hidrogéne a savas tulajdonság hordozója. Az Al-hoz kapcsolódó OH ionok az izoelektromos ponton s alatta nem ionizálódnak, lúgos közegben savasan ionizálódnak.

WIEGNER, MATTSON munkái a talajkolloidika fejlődése szempontjából két lényeges eredményt tartalmaznak. Ezek közül az egyik az elektromos kettősréteg-elmélet alkalmazásai, az oldattal egyensúlyt tartó szervesetlen talajkolloidok határfelületére, a másik a talajkolloidok elektrosztatikai viselkedésének megismerése, a felületi töltés felosztása állandó, pH-tól független és változó, a pH-tól függő részre.

Ezen a ponton a talajkolloidika s a talajmineralógia kapcsolódik. Az agyagásványok szerkezetének vizsgálata bizonyította, hogy negatív töltésük hordozója az izomorf helyettesítéssel szabaddá váló, pH értéktől független negatív töltés s a szilíciumtetraéder rács szabad felületén levő Si—OH kötés, melynek disszociációja függ a közeg pH értékétől.

A harmincas évek végétől egészen az utóbbi évtizedekig a talajkolloidikai vizsgálatok a kristályos anyagok tanulmányozására korlátozódtak. A talajkolloidok felületi töltéssűrűségének vizsgálata irányította a figyelmet újlag a talaj amorf anyagra. FRIPIAT (1965) az amorf anyagok jelentőségéről a következőket írja: „A talaj $2\ \mu$ alatti frakciójában az amorf részek mennyisége valószínűleg nem kevesebb, mint 20%, s szerepe gyakran nagyobb, mint aránya a finom frakcióban.” A talajkolloidokat felületi töltés sűrűségük (elektron/ μm^2) szerint két csoportra osztja:

1. Alacsony töltéssűrűségű kolloidok: Si, Fe^{++} vagy Fe^{+++} hidroxidok, mint tiszta vegyületek,

2. nagy töltéssűrűségű kolloidok: agyagásványok, szilícium, alumínium, ferri- és ferrohidroxidok komplex géljei.

Az együttesen lecsapott amorf szilícium-alumínium gélek szerkezetét vizsgálva megállapítja, hogy a kicsapás semleges pH értékénél a szilícium-alumínium gélben az Al_2O_3 30%-os arányáig az Al az oxigénre vonatkoztatva négy koordinációs számmal szerepel, a további Al arány növekedésével az Al elektromosan semleges, hat koordinációs formában szerepel. A pH növekedésével a gélben a négykoordinációs számú Al aránya nő.

A talajkolloidokat a felületi tulajdonságai alapján négy csoportba osztja:

A) Hidroxilt tartalmazó felületek

1. elektromos töltéssel bírók

kaolinitos agyag, amorf Al szilikátok és kevert géljei, montmorillonit és csillám külső felülete,

2. elektromosan semlegesek

szilikogél, hidratált aluminátok.

B) Oxigént tartalmazó felületek

3. elektromos töltéssel bírók

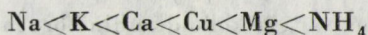
montmorillonit és csillám belső felülete,

4. elektromosan semlegesek

dehidratált, szilikogél, aluminátok stb.

III. A talaj adszorbeáló képességének vizsgálata, az adszorpció különböző formái, az adszorpciós egyensúly feltételei

A talaj kationmegkötő képessége, néhány ma is érvényes alaptörvénye a múlt század közepén vált ismeretessé. WAY 1850-ben közölt munkájában megállapítja, hogy semleges sóoldatok kationjai a talajban képesek megkötődni úgy, hogy közben a talajból egyenértékű Ca válik szabaddá. Az oldatban levő só anionjának mennyisége nem változik, hanem nehezen oldódó kalciumsó képződik (CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Megállapítja továbbá, hogy a talaj szervesetlen része az, amelyik kation megkötő képességgel rendelkezik. A megkötött kationok mennyisége függ az oldat koncentrációjától, a talaj és oldat arányától. 1852-ben megállapítja, hogy a kationok adszorpció képessége a következő sorrendben változik:



Érthető, hogy WAY felfedezése a kísérleti munkák egész sorát indította meg. Meg kell itt említeni Eichhorn természetes zeolitokkal végzett kísérleteit, PETERS megállapításait, mely szerint az ionok relatív adszorpciós ereje függ attól, hogy az adszorbensről milyen iont cserél ki. Külön ki kell emelni LEMBERG (1876) azon megállapítását, mely szerint a zeolitoktól eltérő kristályos szilikátok is rendelkeznek kationcserélő képességgel.

Annak ellenére, hogy a századfordulóra már jelentős kísérleti anyag gyűlt össze, s az ioncsere néhány alapvető összefüggése megállapítást nyert, magának a reakció mechanizmusának megismerése késlekedett és ezzel kapcsolatban számos téves megállapítás is történt. Így WAY megállapításai közül téves volt, s a későbbi fejlődést sokban befolyásolta az a következtetés, hogy a kation kicserélődés irreverzibilis. Lényegében hasonló úton jár VAN BEMMELEN, amikor azt írja, hogy a kicserélődési reakció tiszta kémiai reakció. Ennek egyik oka, hogy ebben az időben a kémiai egyensúlyok törvényei nem voltak

ismertek. Nehezítette az ismeretek szélesítését az is, hogy az adszorbens anyagi tulajdonságairól, szerkezetéről ebben az időben igen kevés ismeret áll rendelkezésre. Kevéssé volt még ebben az időben ismert a hidrogén ion szerepe. Az általános feltevés szerint a hidrogén adszorbcója fizikai adszorbció. Mindezek eredménye, hogy az 1910-es stockholmi konferencián a talaj adszorbció kérdése kevéssé érintett. RAMANN (1911) bevezető előadásában az adszorbcióval kapcsolatban megállapítja, hogy a talajadszorbció kémiai és fizikai folyamatok eredménye, amelyek közül a kémiai adszorbció a tömeghatás törvényének megfelelően megy végbe. A fizikai adszorbciónál fizikai hatások érvényesülnek, a mértéke a felület nagyságával arányos. A későbbi fejlődés szempontjából jelentős, hogy a talajokat két részre osztja kolloidkémiai viselkedésük szerint:

- a) adszorbtíve telítetlen talajok,
- b) adszorbtíve telített talajok.

A talajkémia fejlődésében, az ioncsere elmélet továbbfejlesztésére a következő évtizedekben döntő jelentőségű volt GEDROIC, HISSINK, KELLEY, SIGMOND és WIEGNER munkássága.

Az ő munkáik nyomán vált világossá, hogy a különböző vegyületek, ionok megkötése a talajban igen különböző formában, s eltérő jellegű erők hatására megy végbe. GEDROIC 1922-ben megjelent összefoglaló munkájában az adszorbció öt típusát különítette el:

1. Mechanikai, 2. molekuláris, 3. fiziko-kémiai, 4. kémiai és 5. biológiai adszorbció.

Ezzel az elkülönítéssel, mely lényegében ma is érvényes felosztás, nagyban elősegítette a különböző talajkémiai folyamatok megértését s értelmezését. Ugyanebben a munkájában megállapítja, hogy a kationcsere fiziko-kémiai erők hatására megy végbe, s rá a kolloidkémia törvényszerűségei érvényesek. Ezzel kapcsolatban azt írja: „Valójában nem lehetséges a báziscserét tiszta kémiai nézőpontból megmagyarázni. Ez a reakció sokkal inkább úgy tekinthető mint fiziko-kémiai reakció.” Kissé tovább azt írja: „Ez a reakció csak a szilárd fázis felületén mehet végbe.” WIEGNER 1912-től számos munkát közöl a kation kicserélődésről, melyet mint kolloid kémiai reakciót tárgyal.

Párhuzamosan azzal a felismeréssel, hogy a kationcsere fiziko-kémiai-kolloid-kémiai reakció, a reakció sebességét és mértékét befolyásoló tényezők is megállapítást nyertek. Már WAY megállapította azt, hogy a kation kicserélődések rövid idő alatt végbemenő reakciók. A későbbiekben GEDROIC (1914) közöl adatokat a reakció sebességére, talaj $\text{Ca} + \text{NaCl}$ oldat rendszerben. Hasonlóképpen agyag $\text{Ca} + \text{NaCl}$ -oldat rendszerben végzett vizsgálatokat HISSINK (1922). Mindkét szerző arra mutat rá, hogy a kationcsere igen gyors pillanatszerűen végbemenő reakció. Ez a megállapítás lényegében ma is érvényes, s nagyobb pontosságot biztosító izotóp technikával is ellenőrzött. Ugyanakkor éppen izotópkinetikai vizsgálatok arra utalnak, hogy a kicserél-

hető kationok felületi energiája, s ennek megfelelően ezek kicserélődésének sebessége függ attól az energiától, mellyel a kation a felület különböző adszorpciós helyeihez kapcsolódik.

Ismeretessé vált az is, hogy a kicserélődés sebessége, ha kis mértékben is, de függ a hőmérséklettől.

GEDROIC (1911), KELLEY (1948), később WIKLANDER (1964) mutattak rá arra, hogy az eltérő vegyértékű kationok kicserélődésének mértéke függ a talaj és oldat arányától és az oldatban lévő ionok koncentrációjától. Ha egy-vegyértékű kation cserél ki kétvegyértékűt, a kicserélődés mértéke nő az oldat koncentrációjának, s az oldat: talaj arányának növekedésével. Ez a hatás a szakirodalomban hígítás hatás, vegyérték hatás elnevezéssel vált ismertté. WAY kísérletei során gyakorlatilag kimutatta, hogy a kationok adszorpciós energiája függ a vegyértéküktől s azonos vegyérték esetén az ionok méretétől. GEDROIC ezt a törvényszerűséget megfogalmazta, WIEGNER (1931) pedig relatív adszorpciós erejüknek megfelelő sorrendbe foglalta. A későbbiekben VANSELOW (1932) kimutatta azt, hogy különböző vegyértékű kationok egyensúlyi rendszereiben az egy- és kétvegyértékű kicserélhető kationok aránya függ attól, hogy az adszorbens eredetileg egy- vagy kétvegyértékű kationokkal volt telítve. Ezt a jelenséget hiszterízisnek nevezte.

A kationcsere mechanizmusának, egyensúlyi feltételeinek megismerésével egyidejűleg számos megközelítés történt és történik arra, hogy ezeket a törvényszerűségeket mennyiségileg értelmezzük és egyenletek formájában leírjuk. Az ioncsere egyenletek lényegükben három csoportra oszthatók:

1. Adszorpciós egyenletek:

Lényegükben empirikus összefüggések, melyek azon a feltevésen alapulnak, hogy az oldat s szilárd fázis határfelületén végbemenő adszorpció, az izoterma görbéjének megfelelő összefüggéssel széles tartományban leírható. Ide sorolhatók pl. a WIEGNER és JENNY, valamint a VAGELER (1932) által javasolt összefüggések.

2. Thermodinamikai alapon bevezetett összefüggések:

Megjelenési formájukban és elvi alapjaikban is lényegében a kémiából ismert tömeghatás törvénnyel azonosak.

A tömeghatás törvényt a kationcserére talajtani vizsgálatoknál GANS, ROTHMUND és KORNFELD alkalmazták, feltételezve azt, hogy az ionok aktivitása azok koncentrációjával azonos. Ugyanezen a feltételezésen alapul a később közölt KERR-egyenlet. Ezek az összefüggések viszonylag jó megközelítéssel leírják az ionok megoszlását az oldat és felület között egyensúlyi rendszerekben, ha azok azonos vegyértékű kationokat tartalmaznak. Eltérő vegyértékű kationok cseréje esetén azonban a KERR-egyenletet alkalmazva az egyensúlyi állandó változik az oldat koncentrációjának függvényében.

VANSELOW ezért visszatér a tömeghatás törvény aktivitási értékeihez. Egyenletének levezetésénél abból indul ki, hogy a szilárd fázis ideális szilárd

oldatok elegyeként viselkedik s a kicserélhető kationok aktivitása moltörtjükkel arányos.

Thermodinamikai megfontoláson alapul THOMAS egyenlete, mely a kicserélhető kationok aktivitásait egyenértékű törtjeikkel veszi arányosnak. A kicserélődési egyensúlyok vizsgálata során számos olyan anyag gyűlt össze, mely azt mutatta, hogy a kicserélődés mértéke függ az adszorbens milyenségétől és szerkezetétől. Ezekből a kísérleti adatokból kiindulva és a statisztikai thermodynamika módszereit alkalmazva dolgozott ki összefüggést az ioncsere egyensúlyra. KRISNAMOORTHY és OVERSTREET (1956).

A thermodinamikai megfontolásokból levezetett egyenletek közül Gapon egyenlete az, mely formailag nem azonos a tömeghatás törvényen alapuló egyenletekkel. GAPON elméletének kifejlesztésénél a szabad oldat, s az adszorbens felületéhez tapadó oldat közötti cserét vette alapul, feltételezve, hogy a csere által megkötött oldat arányos azzal a felülettel, melyen az adszorbens oldatot köt meg, s a kation adszorpciós kapacitás helyettesíthető az adszorbens felületével. Elméleti megfontolásait ismerve érthető, hogy tisztán thermodinamikai úton formailag a kettősréteg elektrosztatikai modelljéből levezetett összefüggésekkel analóg egyenletet kapott.

3. A Donnan egyensúlyon és elektrosztatikai modellen alapuló elméletek:

Előzőekben már szó volt arról, hogy a talaj kolloid részecskéi felületük elektronegatív tulajdonságát először WIEGNER mutatta ki, majd később a felületi töltés és kicserélhető kationok eloszlására STERN diffúz kettősréteg modelljét alkalmazta. Lényegileg a Donnan eloszlást a diffúz elektromos kettősréteg modelljét alkalmazta elméleti munkáiban ERIKSSON, WIKLANDER is.

ERIKSSON kimutatta, hogy a VANSELOW és KRISNAMOORTHY—OVERSTREET-egyenlet formailag azonos a Donnan-egyensúllyal. WIKLANDERnek (1948) a diffúz kettősréteg thermodinamikai állapot-egyenleteinek alkalmazásával az ionegyensúlyra levezetett összefüggés formailag szintén azonos a tömeghatástörvény egyenletével.

BOLT (1965) a diffúz kettősréteg elektrosztatikai modelljéből indul ki. Feltételezi, hogy a felületen az elektrosztatikai töltéssűrűség folyamatos és egyenletes. A felület negatív töltéseit a kettősréteg ellenkező töltésű ionjai semlegesítik, melyek pontszerűek. A modell által előírt feltételek mellett a kettősréteg potenciálja a POISSON, ionális koncentrációja pedig a BOLTZMANN-féle egyenlettel írható le. A kombinált Poisson—Boltzmann-egyenlet megoldásával megadja a felületnek azt a hányadát, melynek elektrosztatikai töltését egy adott elektrolit semlegesíti. A felületi töltéssűrűséget a kicserélhető kationok mge-ben kifejezett értékeivel helyettesítve s az elektrosztatikai konstansokat összevonva formailag a Gapon-egyenlethez hasonló összefüggést kapunk.

Az elektrosztatikai modell előnye, hogy fizikailag jól meghatározott paramétereket tartalmaz, ami a numerikus előzetes számítást lehetővé teszi.

Hátránya viszont az, hogy alkalmazhatósága korlátozott, mivel az alkalmazott modell feltételei csak igen híg szuszpenzióban vannak meg.

A termodinamikai megoldásokból levezetett összefüggések ilyen jellegű feltételezéseket nem tartalmaznak. Alkalmazhatóságuk szélesebb körű. Számos adat és megfontolás mutat azonban arra, hogy a különböző termodinamikai úton levezetett összefüggések is csupán meghatározott körülmények között érvényesek. A termodinamikai megközelítésnél nehézséget jelent elsősorban az, hogy a kicserélhető ionok aktivitását mérni vagy pontosan számítani nem tudjuk. Feltehető, hogy ez igen nagymértékben függ a felület milyenségétől, az adszorbens kolloid-kémiai állapotától, s következésképpen függ az oldat összes koncentrációjától, a kicserélhető kationok milyenségétől s ezek arányától. Különösen érvényes ez savanyú s alkáli talajok esetében, ahol a talaj, savanyúság, illetve az alkáli talajoknál a kicserélhető Na ionok mennyiségétől függően változik az adszorbens kolloidkémiai állapota, esetleg szerkezete is.

IV. A szikesedés kémiája és vizsgálati módszerei

HISSINK, GEDROIC, 'SIGMOND és KELLEY munkájuk során igen részletesen foglalkoztak az ioncsere és szikesedés összefüggéseivel, a nátrium telítettség változásának a talajok kolloidkémiai állapotára gyakorolt hatásával.

'Sigmond erről a következőket írja: „Az alkáli talajok vonatkozásában három szerző; Gedroic, Hissink és 'Sigmond különböző nézőpontból kiindulva, egymástól függetlenül azonos eredményre jutottak.” Hissink már 1906-ban vizsgálta a különböző klorid oldatok hatását a talaj vízáteresztő képességére. Modellkísérleteiben a sóoldatokkal kezelt talajt vízzel kilúgozva azt találta, hogy az előzőleg NaCl-oldattal kezelt talaj a kilúgozás hatására rövid időn belül víz-átnemeresztővé vált. A CaCl_2 -oldatokkal kezelt talajok esetén ilyen hatás nem volt. A kísérletek alapján ahhoz a következtetéshez jut, hogy a vízáteresztőképességben mutatkozó különbségben a „bázis-cserének” kell hogy szerepe legyen. Ezzel a jelenséggel kapcsolatba hozza a hollandiai polderek, tengervízzel időszakosan elöntött talajainak rossz vízáteresztő képességét. Későbbi munkáiban kimutatja, hogy ezek a talajok nagy mennyiségű kicserélhető Na-ot és Mg-ot tartalmaznak. Az időszakos tengervíz hatás megszüntetése után a természetes kilúgozás során a talajokban a nátrium hamarosan kicserélődik a CaCO_3 Ca-ionjára.

GEDROIC 1912-ben megjelent tanulmányában arról ír, hogy a kationcsere a szikes talajok kialakulásában rendkívül nagy szerepet játszik. A nátriumtelítettség és a talajok diszperzitás foka közötti összefüggést vizsgálva megállapítja, hogy az adszorbeáló talajkomplex diszperzitás foka csupán az adszorbeált bázisok milyenségétől függ, s azok relatív mennyiségétől. A csak kicserélhető Ca-ot és Mg-ot tartalmazó talajokban a diszperzitás foka kicsi. Ha a talajok az előbbieket mellett kicserélhető hidrogént is tartalmaznak a diszperzitás

nő, s ha a kicserélhető Na mennyisége nő, az adszorpciós komplexus diszperzitás foka a kicserélhető Na-ionok mennyiségének növekedésével párhuzamosan nő. Felhívja arra a figyelmet, hogy a nátriumsó-oldatok koaguláló hatása jóval nagyobb koncentrációknál érvényesül, mint a kalcium és magnézium sók koaguláló hatása. Ezt a jelenséget a nátriummal telített talaj oldatában mindig jelenlevő OH-ionok hatásával magyarázza. 'Sigmond 1905-ben megjelent munkájában rámutatott arra, hogy a Tiszántúlon nagy területeken található szikes talajok, melyek Na_2CO_3 -ot nem tartalmaznak, igen nehéz mechanikai összetételűek, s kedvezőtlen fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. E szikes talajok kedvezőtlen fizikai tulajdonságait véleménye szerint a felső szintjükben felhalmozódott nátriumzeolitok okozzák.

Ismeretes az, hogy ebben az időben, egészen a harmincas évekig, a talaj-kolloidok adszorpcióra képes szervetlen részét zömében amorf alumínium-szilikátokból álló képződménynek tekintették s összefoglalóan zeolitoknak nevezték. 'Sigmond az 1910-es években kezdte el mesterséges zeolitokkal végzett modellkísérleteit. A szintetikus zeolitok előállításának új módszerét dolgozta ki. A szintetikus kalciumzeolit előállítása során tapasztalta, hogy a nátriumzeolitot CaCl_2 -oldattal kezelve az eredetileg vízátnemjárható preparátum hirtelen szemcséssé, vízáteresztővé vált. A modellkísérleteket később a szikes talajokra alkalmazva megállapítja, hogy a rossz vízvezetőképességű szikes talajok zeolit komplexe sok kicserélhető nátriumot tartalmaz.

A különböző talajok kicserélhető kationjainak vizsgálata alapján rámutat, hogy a kevés oldható só, de szódát nem tartalmazó szikesekben legnagyobb a kicserélhető nátriumionok mennyisége. Kevesebb kicserélhető nátriumot mért a sós (szoloncsák) talajokban és lényegesen kevesebbet a nem szikes talajokban. A savas és lúgos közegben történő talajkilúgozás kemizmusai közötti különbségre GLINKA mutatott rá először. 'Sigmond, Glinka vizsgálatain továbbhaladva vizsgálta a savas, semleges és lúgos közegben történő kilúgozás közötti különbséget. Ezzel kapcsolatban megállapítja, hogy a szikes talajok képződése közben szereplő kémiai átalakulások lényegesen különböznek mind az erdei, mind a mezőgazdasági talajokétól. „Ennek fő oka pedig abban található, hogy a szikes talajokat képződésük folyamán állandó különböző hígítású nátriumsókkal gazdagított talajoldat járta át, mely egyrészt a felsőbb szintekből a zeolitszerű alumínium-hidroszilikát bázisait kicserélte és a mélyebb rétegekbe kilúgozta, másrészt a humuszt is a felsőbb szintekből és mélyebb szintekbe lúgozta ki. GEDROIC lényegében szintén Glinka megállapításain haladva éles különbséget tesz savas és lúgos közegben történő kilúgozás között. A sós talajok lúgos közegben történő kilúgozásának két fázisát különíti el:

- a) a talaj oldható sóinak kilúgozása, a közeg lúgossá válása,
- b) a kicserélhető nátrium szabaddá válása és részbeni helyettesítése a víz H-ionjával, a humusz-zeolit komplex megbomlása, amorf kovasav képződése.

A fentieknek megfelelően a szikes talajok képződésének alábbi genetikai sorát állítja fel:

Szoloncsák $\rightarrow$ szolonyec $\rightarrow$ szology.

'Sigmond, Gedroic fenti kilúgozási teóriáját átvéve, azt a szikes talajok általa kidolgozott osztályozásának alapjaként fogadta el. Az első nemzetközi talajtani kongresszuson tartott előadásában a szikes talajok genetikai osztályozására a következő klasszifikációt alkalmazza:

Sós talajok: sósak, a sók mennyisége és minősége eltérő, de nincsen észrevehető alkalinizáció, a kicserélhető $\text{Na} + \text{K}$ kevesebb, mint az „S” érték 12%-a.

Sós-alkáli talajok: többé-kevésbé kifejezett alkalinitás (a kicserélhető $\text{Na} + \text{K}$ több mint az „S” érték 12%-a) és különböző sótartalom.

Kilúgozott alkáli talajok: a kicserélhető $\text{Na} + \text{K}$ több mint az „S” érték 12%-a, a telítetlenség kevesebb mint 15% a sótartalom több mint 0,1%.

Degradált alkáli talajok: a telítetlenség 15%-nál több, a sótartalom 0,1%-nál kevesebb.

A század harmincas éveire tehát a talaj kémiai vizsgálatok alapján megállapítást nyert, hogy a szikes talajok képződésében, a fő szerepet a nátriumvegyületek oldható sóinak kell tulajdonítani. A talajba jutó nátriumsók felhalmozódhatnak só formájában, de nátrium ionjai megkötődhetnek a talaj kolloidállapotú részecskéinek felületén kicserélhető formában. A nátriumionok adszorbeiójának mértéke függ az oldat összes sókoncentrációjától, függ a nátriumsók milyenségétől, a nátrium és kalcium + magnézium-ionok koncentrációjának arányától az oldatban.

A szikes talaj fizikai tulajdonságai, a talaj finomeloszlású részecskéinek kolloidkémiai állapota függ a talajoldat sókoncentrációjától. Nagy sótartalmú talajok esetében a finomdiszperz rendszer a tömény sóoldat hatására koagulált állapotban van s ennek megfelelően a vízáteresztőképessége nagy. Azoknál a talajoknál, melyek sótartalma kisebb, de a kicserélhető nátriumionok relatív mennyisége nagy, a közeg lúgos, a talaj finomeloszlású részecskéinek diszperzitás foka nagy, a talajkolloidok erősen duzzadóképesek, a talajok vízáteresztőképessége csekély, fizikai tulajdonságai kedvezőtlenek. A sós és alkáli talajok, a talajképződési tényezők elsősorban a kilúgozás feltételeinek változásával egymásba átalakulhatnak. 'Sigmond osztályozása lényegében összefoglalja a szikes talajok különböző típusait, megadja ezek genetikai összefüggését is. Osztályozása az egyes osztályok jellemzésére alkalmazott kémiai mutatók és határértékek kisebb-nagyobb változásokkal átmentek a talajtan gyakorlatába, s ma is az egyik legáltalánosabban használt osztályozási séma.

A Nemzetközi Talajtani Társaság Szikes albizottságának 1929-ben Budapesten tartott ülésén 'Sigmond munkatársa DI GLÉRIA ismertette a szikes talajok vizsgálatának módszereit.

A vizsgálati módszereket lényegében két csoportra osztotta:

A) Általános vizsgálatok

1. a talajok összes sótartalmának vizsgálata,
2. a talajok fenolftalein lúgosságának mérése azok vizes szuszpenziójában,
3. a talajok pH értékének meghatározása.

B) Speciális vizsgálatok

1. a talajok vizes kivonatának vizsgálata,
2. a kicserélhető nátrium abszolút és relatív mennyiségének meghatározása,
3. a talajok telítettségének meghatározása.

A vizsgálati módszerek fenti csoportosítása a hazai talajtani gyakorlatban jelenleg is elfogadott és alkalmazott.

A talaj kémiájának megismerése, a szikes talajok képződésével kapcsolatos speciális talajkémiai folyamatok feltérzése a század harmincas éveinek kezdetére elméleti alapot adott, a megállapított talajgenetikai összefüggések, osztályozási elvek, vizsgálati rendszerek mindmáig segítséget nyújtanak a szikes talajok vizsgálatához, megismeréséhez és osztályozásához.

A következő évtizedek feladatai közé tartozott ezen ismeretek bővítése az általános sémák érvényességének, az egyes tényezők hatásának vizsgálata. 'Sigmond már első munkáiban felhívja arra a figyelmet, hogy a szikes talajok oldható sóinak mennyisége az évszaktól függően változik. Kilúgozási elmélete utal a talaj sókészletének meghatározott irányú folyamatos változására. Már 1903-ban írt tanulmányában vizsgálja a talajvíz és szikes talajok kémiai összetétele közötti összefüggést. Tanítványai: MADOS (1935), ARANY (1933) rámutatnak a talajvíz és a szikesedési folyamatok térben és időben való összefüggéseire az Alföldön. SZABOLCS (1961) — 'Sigmond és munkatársainak koncepcióját elfogadva — bebizonyítja, hogy az Alföld szikes talajainak képződésében döntő szerepe a talajvíznek van. A talajok sóforgalmának és a sóforgalmat befolyásoló tényezők vizsgálatával kimutatja, hogy az Alföld szikes talajain a múlt században végrehajtott vízrendezések után a jellemző folyamat a mozgékony Na-vegyületek lassú kilúgozódása.

Egyes szikesedési folyamatok fiziko-kémiai kolloidikai értelmezése még további tanulmányozást igényel. GEDROIC, 'SIGMOND, KELLEY rámutattak arra, hogy a kicserélhető nátriumionok mennyiségének növekedése együtt jár a talajkolloidok diszperzitás-fokának növekedésével. Bebizonyított, hogy szolonyec talajok képződhetnek nemcsak a sós talajok kilúgozása által, hanem a híg nátrium sótartalmú talajoldat talajszelvényben történő migrációjával. GEDROIC utal arra is, hogy a sóoldatok hatására végbemenő diszperzitás változás nem, vagy csak részben megfordítható. A diszperzitás fok s a kolloid-kémiai állapotváltozás együtt jár a felület, felületi töltéssűrűség változásával. Újabb adatok bizonyították, hogy a talaj nátrium telítettségének változásával változik az adszorbens szelektivitása a nátriumionra. Ezért az egyensúlyok

elméleti számításánál figyelembe kell venni nemcsak az oldat ionális koncentrációját, a kicserélődésben résztvevő kationok koncentrációjának arányát az oldatban, hanem a szelektivitási együttható, az adszorbens nátrium telítettségétől való függését is.

Már KELLEY felveti azt, hogy a különböző agyagásványok nátrium megkötőképessége eltérő lehet. Az, hogy az adszorbens összetételének, kolloid-kémiai állapotváltozásának, esetlegesen szerkezetének változása hogyan s milyen mértékben hat a Na-ionok megkötődésére, kicserélhetőségére, ma még kevésbé ismert s vizsgálata a jövő feladata.

A fiziko-kémiai összefüggések alkalmazása a talajtani folyamatok mennyiségi jellemzésére megkívánja, hogy ezeket az összefüggéseket interpretálni tudjuk olyan rendszerekre, melyek a talaj természetes állapotát a jelenleginél jobban megközelítik. Ilyen jellegű értékeléshez szükséges a talaj folyadék fázisának, talajoldatának jobb megismerése, az oldhatósági viszonyok, a szilárd és folyadék fázis egyensúly összefüggéseinek vizsgálata a töményebb oldatokkal, a természetes nedvességi állapotot jobban megközelítő talaj-oldat arányánál. Szükséges a kémiai komponensek horizontális és vertikális eloszlásának ezek változásának vizsgálata, mennyiségi leírása. A talajtan klasszikusainak, ezek között 'Sigmondnak a munkássága erre kötelez, megállapításaik, szemléletük, melyekben az egyes részfolyamatok vizsgálatánál, értékelésénél soha nem tévesztették szem elől azt, hogy a talaj egységes, állandóan változó dinamikus rendszer, munkánkhoz biztos alapot nyújtanak.