

# A TALAJOK SAVANYÚSÁGÁNAK ÉS TELÍTETTSÉGÉNEK KÉRDÉSE AZ ÚJABB KUTATÁSI EREDMÉNYEK MEGVILÁGÍTÁSÁBAN

DI GLERIA JÁNOS

a mezőgazdasági tudományok doktora

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet, Budapest

A szakembereket már régóta foglalkoztatja a talajok savanyúságának kérdése. Kezdetben a talajok savanyúságának okát a humuszsavak, illetve a savanyú szilikátok jelenlétének tulajdonították. A talajok savanyúságára vonatkozó régebbi kutatások eredményeit KAPPEN foglalta össze. Véleményét a legtöbb talajkutató ma is változatlanul elfogadja, annak ellenére, hogy a fiziko-kémiai kutatások újabb eredményei a savakról és lúgokról alkotott régebbi felfogásokat jelentős mértékben megváltoztatták. A következőkben ezeknek az újabb eredményeknek a talajokban végbemenő folyamatokra való alkalmazását kívánom ismertetni. Savanyú talajoknál általában a pH értéket, a talajok telítettségi fokát és a talajok titrálással meghatározható savanyúságát vizsgáljuk elsősorban.

1. *A talajok pH értéke.* A talajok pH értékét rendszerint szuszpenzióban mérjük. A talajszuszpenzióban mért „látszólagos pH érték” minden esetben kisebb-nagyobb mértékben eltér a szuszpenzió folyékony fázisának pH értékétől. A két pH érték közti összefüggést WIEGNER és PALLMANN tanulmányozták. Vizsgálataikból az alábbi következtetéseket vonták le:

a) A talajszuszpenziók látszólagos pH értéke kisebb, vagy nagyobb a szuszpenzió folyékony fázisának pH értékénél. Pozitív töltésű talajrészecskék esetében a szuszpenzió hidrogénion-koncentrációja kisebb, negatív töltésű talajrészecskék esetében pedig nagyobb a folyékony fázis hidrogénion-koncentrációjánál. Ez a törvényszerűség nagyon jól látható az I. táblázat adataiból.

b) A talajszuszpenzió látszólagos hidrogénion-koncentrációja  $C'_H$  és a folyékony fázis hidrogénion-koncentrációja  $C_H^0$  közti különbség arányos a szuszpenzióban levő talajrészecskék számával  $x$ -el, illetve a szuszpenzió relatív koncentrációjával  $\xi$ -vel. Vagyis

$$C'_H - C_H^0 = K \cdot x = K\xi \quad \text{és innen}$$

$$C'_H = C_H^0 + K \cdot \xi$$

A fenti összefüggés nagyon jól látható a II. táblázat adataiból.

## I. táblázat

Talajszuszpenziók savanyú,  
illetve lúgos szuszpenziós hatása Wiegner és Pallmann szerint

A vizsgált anyag	A szuszpenzió látszólagos pH értéke	A szuszpenzió folyékony fázisának pH értéke
Savanyú szuszpenziós hatás		
H-agyag .....	4,47	5,64
H-permutit .....	4,27	4,63
Podzol talaj .....	4,53	5,33
Barna föld .....	6,96	7,51
Lúgos szuszpenziós hatás		
Mésztalaj .....	7,72	7,48
Ca-permutit .....	9,35	8,78

## II. táblázat

Elektrodializált H-talaj relatív koncentrációja és a talajszuszpenzió látszólagos hidrogénion-koncentrációja, illetve pH értéke közti összefüggés, a mért, ill. a  $C_H = 1,35 \cdot 10^{-6} + 3,34 \cdot 10^{-7} \cdot \xi$  egyenlet alapján számítva Wiegner és Pallmann szerint

Relatív koncentráció	A szuszpenzió látszólagos H-ion koncentrációja		A szuszpenzió látszólagos pH értéke	
	$C_H$ mért. $10^{-6}$	$C_H$ számított $10^{-6}$	pH mért	pH számított
0,0	2,3	1,4	5,64	5,85
9,7	4,9	4,6	5,31	5,34
18,2	6,3	7,4	5,20	5,13
28,2	9,6	10,7	5,02	4,97
33,3	11,8	12,5	4,93	4,90
37,8	13,8	13,9	4,86	4,86
50,0	19,1	18,0	4,72	4,74
66,6	25,1	25,6	4,60	4,59
100,0	33,9	34,8	4,47	4,46

c) Porózus szerkezetű részecskék (koagulált ultramikronok) szuszpenziójának pH értékére a koagulálatlan szuszpenzióhoz viszonyítva cukorinverziós módszer alkalmazásánál nagyobb értékeket kapunk, mint az elektrometrikus meghatározásnál. Ezt az összefüggést WIEGNER és PALLMANN vizsgálatai alapján a III. táblázat tünteti fel.

d) Negatív töltésű talajrészecskék semleges sóoldatokkal (NaCl) készített szuszpenziójának szüredékében a hidrogénion-koncentráció a sóoldat töménységének növekedésével szintén növekszik. Ez a jelenség jól kitűnik a IV. táblázat adataiból.

WIEGNER és PALLMANN által megfigyelt jelenségeket a régebbi felfogás szerint úgy magyarázták, hogy az oldatban levő H-, illetve OH-ionokon kívül

## III. táblázat

Koagulált és koagulálatlan részecskéket tartalmazó szuszpenziók elektrometriáson mért látszólagos hidrogénion-koncentrációja az inverzióméteres meghatározás %-ban Wiegner és Pallmann szerint

Szuszpenzió	100 · C <sub>H</sub> elektrométeresen	
	C <sub>H</sub> inverzióméteres	
	Koagulálatlan	Koagulált
H-permutit .....	98,6	64,1
H-anyag .....	96,7	—
Savanyú humusz .....	99,4	78,4
Podzol talaj .....	—	48,2
Alumíniumhidroxil .....	81,5	63,8
Kovasav .....	81,9	68,6

a talajrészecskék felületén helyetfoglaló H- és OH-ionok is befolyásolják a talajszuszpenzió hidrogénion-koncentrációját. Ez a talajrészecskék által előidézett „szuszpenziós hatás” arányos a szuszpenzióban levő talajrészecskék mennyiségével. Porózus szerkezetű részecskék esetében elektrométeres meghatározásnál csak a részecskék külső felületén helyetfoglaló hidrogénionokat tudjuk mérni, mert csak ezek fejthetik ki hatásukat a mérőelektródra. Ezzel szemben az inverzióméteres mérésnél a cukormolekulák bediffundálnak a koagulált részecskék pórusaiba, és így a cukor nagyobb mértékben invertálódik, mintha csak az oldatban, illetve a részecskék felületén helyet foglaló hidrogénionok vennének részt a reakcióban. Erős elektrolitok oldataival készített negatív töltésű talajrészecskék szuszpenziójának és szüredékének hidrogénion-koncentráció növekedését a régebbi felfogások a sóoldat kationja és az adszorbeált hidrogénionok közti ioncserével magyarázták.

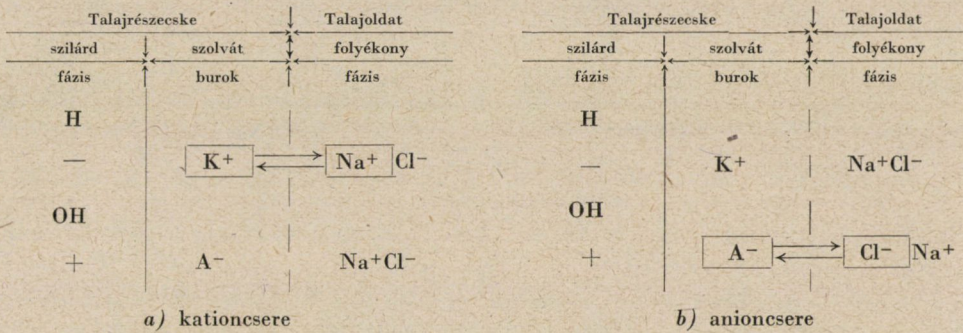
WIEGNER és PALLMANN vizsgálataiból az is kitűnik, hogy a talajrészecskék felülete és a talajoldat között dinamikus egyensúlyi helyzet alakul ki, melynek eredményeképpen a talajrészecskék felületéről az időegység alatt az oldatba lépő hidrogénionok száma megegyezik az oldatból a talajrészecskék felületére kerülő hidrogénionok számával. Ez azt jelenti, hogy egyensúlynál a talajoldat hidrogénion-koncentrációjától, illetve hidrogénion-aktivitásától függően a talajrészecskék felületén szintén kialakul egy jól deffiniált hidrogénion-aktivitás. Ennek a hidrogénion-aktivitásnak értékét PURI és munkatársa szerint oly módon lehet meghatározni, hogy a talajt különböző hidrogénion-aktivitású (pH értékű) tompító oldatba szuszpendáljuk és meghatározzuk a tompítóoldat pH értékét a talajjal való érintkezés előtt és után. A meghatározásnál vigyázni kell arra, hogy a felhasznált tompítóoldat kationtartalma azonos nagyságrendű legyen a talaj kation adszorpciós kapacitásával. A talajrészecskék felületének hidrogénion-aktivitását (pH értékét) az a tompítóoldat adja meg, amelynek pH értéke a talajjal való érintkezés után is változatlan

marad. Ezt a pH értéket egyensúlyi pH értéknek vagy izohidrides pH értéknek nevezzük. A talajok izohidrides pH értéke jól reprodukálható és nagyobb pontossággal határozható meg, mint a talajszuszpenziók pH értéke.

### 1. A talajok pH értékét megszabó protolitikus folyamatok

Az újabb kutatások kimutatták, hogy a protonok (régébbi felfogás szerint hidrogénionok) sugara 5 nagyságrenddel kisebb a molekulák, illetve ionok sugaránál. Ez az óriási méretbeli különbség magyarázza a protonok különleges viselkedését. Protonok közönséges viszonyok között szabad állapotban csak nagyon rövid ideig maradnak meg, és számbavehető mennyiségben vizes oldatokban nem lehetnek jelen. Víz jelenlétében ugyanis a proton azonnal belép egy vízmolekula elektron burkába és  $H_3O$ -ionná (hidroniumion) alakul át. Vizes oldatok esetében tehát nem hidrogénionok, hanem hidroniumionok vannak jelen.

A talajokban végbemenő protolitikus folyamatoknál a talajrészecskéket olyan amfoter tulajdonságú óriás molekuláknak tekinthetjük, amelynek felületén pozitív és negatív töltésű helyek, továbbá protonok megkötésére és leadására alkalmas gyökök fordulnak elő. A talajrészecskék által adszorbeált kationok a negatív töltésű helyekkel szemben, az adszorbeált anionok pedig a pozitív töltésű helyekkel szemben a talajrészecskét körülvevő szolvátrétegben foglalnak helyet. Ioncserénél a talajrészecskék felületének töltése nem változik, ezzel szemben a protonok leadása, illetve megkötése mindig töltésváltozással kapcsolatos. Negatív töltésű helyek mind az ásványi eredetű talajrészecskék, mind a szerves eredetű humuszrészecskék felületén helyet foglaló szabad vegyértékkel rendelkező oxigénatomok negatív töltéseinek következtében állnak elő. Az ásványi eredetű talajrészecskék felületén a pozitív töltésű helyeket a szabad vegyértékkel rendelkező (rácserőkkel csak részben kompenzált) alumínium, vas, vagy egyéb kationok szolgáltatják. A szerves eredetű talajrészecskéknél pozitív töltésű helyek elsősorban a humuszmolekulákban helyet foglaló nitrogénatomokból keletkeznek oly módon, hogy azok protonokat kötnek meg. Megállapították, hogy a negatív töltésű helyek protonfelvétellel protonleadásra alkalmas gyökké alakulnak át. A pozitív töltésű helyek pedig a humusz esetében protonleadással semlegesítődnek és így alakulnak át protonmegkötésre alkalmas gyökké. Az ásványi eredetű talajrészecskék pozitív töltésű pontjai OH-ionfelvétellel semlegesítődnek, illetve OH-ion leadása után visszaalakulnak pozitív töltésű helyekké. A talajrészecskék felülete és a talajoldat közti ioncserélődési folyamatokat az 1. és 2. sz. ábrák szemléltetik DI GLERIA szerint.



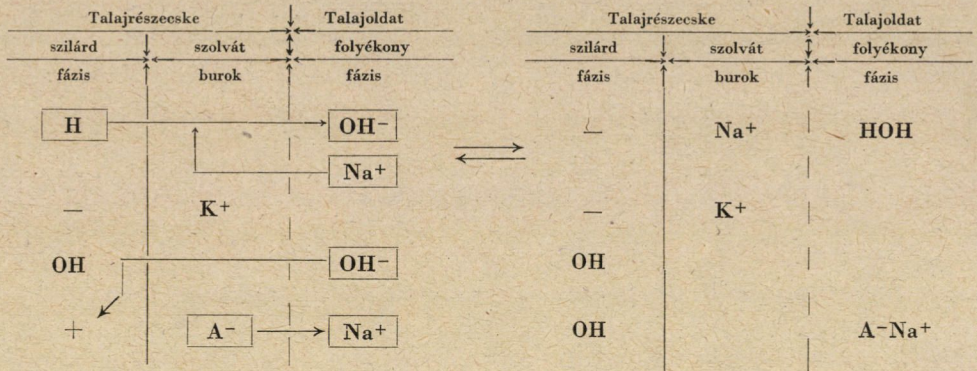
1. ábra. A talajrészecskék által adszorbeált és a talajoldatban helyet foglaló ionok kicserélődésének szemléltetése di Gleria (1) szerint.

- $K^+$  = adszorbeált kation  
 $A^-$  = adszorbeált anion  
 H = a talajrészecske ionrácsában helyet foglaló oxigénhez kötött proton  
 — = A talajrészecske ionrácsában helyet foglaló kompenzálatlan negatív töltésű oxigénatom ( $O^-$ )  
 OH = A talajrészecske ionrácsába beépült kationhoz (Al) kötött OH gyök  
 + = A talajrészecske ionrácsában helyet foglaló kompenzálatlan pozitív töltésű fématom ( $Al^+$ )

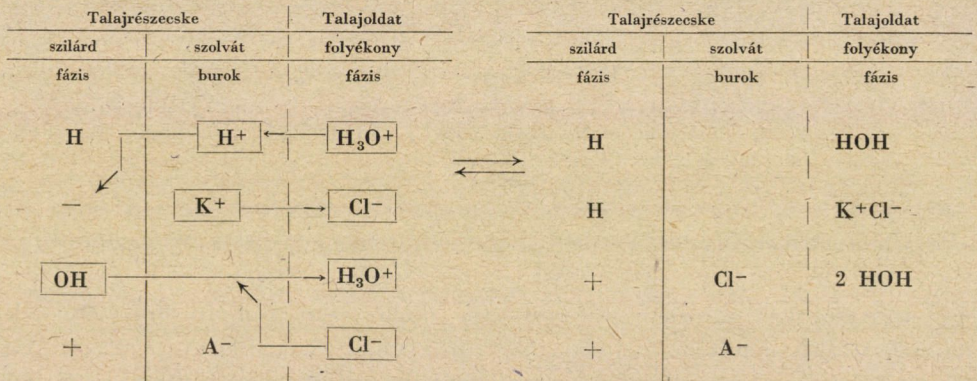
## 2. A talajok tompítóképessége, telítettsége és látszólagos disszociációsállandója

A talajokat a protolitikus folyamatoknál olyan tompítórendszereknek tekinthetjük, amelynél a disszociálatlan gyenge savnak a talajrészecskék felületén levő protonleadásra alkalmas gyökök felelnek meg, a negatív töltésű helyek pedig a gyenge sav anionjának tekinthetők. A talajkutatók már régóta igyekeznek olyan eljárásokat kidolgozni, amelyek segítségével a talajok savanyúságát, vagyis a disszociálatlan sav mennyiségét közvetlenül meg lehet határozni. A különböző eljárásokkal kapott értékek azonban a protonok elvonására használt vegyületek minősége szerint eléggé eltérőek. A talajrészecskék felületén helyet foglaló negatív töltésű helyek mennyiségének meghatározására a kationcsereát alkalmazzuk. A megfelelő eljárásokkal a negatív töltésű helyeken adszorbeált és azzal egyenértékű kationokat kivonjuk a talajból, és azok mennyiségét, vagyis a talajok S-értékét meghatározzuk, az azonos lesz a talajrészecskék felületén levő negatív töltésű helyek mennyiségével. Ha meghatározzuk a talaj által maximálisan adszorbeálható kationok mennyiségét, vagyis  $S_{max} = T$  értékét, akkor a T- és S- érték különbsége ( $T-S$ ) megadja a 100 g talajban levő disszociálatlan sav mennyiségét. A talajok T- és S- értékének ismeretében az alábbi egyenlet szerint számíthatjuk ki a talajok telítettségi fokát, V-t.

$$V = \frac{100 S}{T}$$



a) Protonleadás, illetve OH<sup>-</sup>-ionmegkötés a talajrészecskék felületén



b) Protonmegkötés, illetve OH<sup>-</sup>-ionleadás a talajrészecskék felületén

2. ábra. A talajoldathoz adott lúg, illetve sav és a talajrészecske felülete között végbemenő protolitikus reakciók szemléltetése di Cleria (1.) szerint.

K<sup>+</sup> = adszorbeált kation

A<sup>-</sup> = adszorbeált anion

H = a talajrészecske ionrácsában helyet foglaló oxigénhez kötött proton

- = A talajrészecske ionrácsában helyet foglaló kompenzálatlan negatív töltésű oxigénatom (O<sup>-</sup>)

OH = A talajrészecske ionrácsába beépült kationhoz (Al) kötött OH gyök

+

= A talajrészecske ionrácsában helyet foglaló kompenzálatlan pozitív töltésű fématom (Al<sup>+</sup>)

A talajok telítettsége tehát egyenlő az adszorbeált kationoknak az adszorpciós kapacitás T%-ban megadott értékével.

Ha ismerjük a talajok T- és S-értékén kívül a talajok izohidrides pH-értékét is, akkor mészmentes talajokban ezekből az adatokból kiszámíthatjuk a tompítórendszerekre érvényes egyenlet alapján a talajrészecskék felületének „látszólagos disszociációs állandóját”, pK<sub>t</sub>-t.

$$\text{pH}_{\text{izoh}} = \text{pK}_t + C \cdot \log \frac{T-S}{S}$$

Ha egy talajt azonos kationnal különböző mértékig telítünk és meghatározzuk a talaj T-értékét, valamint a különböző telítettségű talajok izohidrises pH-értékét és S-értékét, akkor a fenti egyenlet alapján a legkisebb négyzetek módszerével kiszámíthatjuk az egyenlet két állandóját,  $pK_t$ -t és C-t. Egy ilyen mérésorozatot adatait tünteti fel a IV. táblázat.

IV. táblázat

NaCl oldattal készült H-agyagszuszpenzió folyékony fázisának hidrogénion-koncentrációja és a NaCl oldat töménysége közti összefüggés Wiegner és Pallmann szerint

100 ml folyadékban levő NaCl mval	A szuszpenzió folyékony fázisának hidrogénion-koncentrációja $C_H \cdot 10^{-6}$
0	2,3
0,3	26,9
2,0	49,2
10,0	64,1

A IV. táblázat adataiból látható, hogy a talajok különböző telítettségű foknál mért izohidrises pH-értéke jól egyezik az egyenlet alapján számított pH-értékkel.

V. táblázat

„Mátra 8,6 (20—45 cm)” jelzésű talajból előállított különböző telítettségű Ca talajok mért és számított izohidrises pH-értéke di Gleria szerint

A talaj T-értéke = 17,5,  $pK_t$ -értéke = 3,537, C-értéke = - 2,714.

S-érték	Telítettségi fok V%	A talaj izohidrises pH-értéke	
		Mért	Számított
15,60	89,2	6,10	6,01
14,35	82,0	5,25	5,32
13,30	76,0	4,97	4,89
13,50	77,2	4,92	4,97
13,00	74,3	4,70	4,79
11,30	64,6	4,25	4,24
9,35	53,5	3,75	3,70

### 3. A talajok titrálással meghatározható savanyúsága

A talajokból nem hidrolizáló sóoldatokkal vagy hidrolizáló só oldatával jól mérhető mennyiségű savat (hidroniumiont) lehet kivonni. A talajokból káliumkloriddal kivont sav mennyiségét kicserélődési savanyúságnak nevez-

zük. A hidrolizáló sók oldatával (rendszerint acetátokkal) a talajokból kivonható sav mennyiségét a talaj hidrolikus savanyúságának nevezzük.

a) A talajok kicserélődési savanyúsága:

Telítetlen talajok káliumkloridos kivonata mindig tartalmaz lúggal megtrátható savat. Ásványi talajok esetében a talajkivonatban a titrálásra felhasznált lúg mennyiségével egyenértékű Al-ion van jelen. Az Al-ionok jelenlétét a talajkivonatban általában kétféleképpen magyarázzák. A kutatók egy részének véleménye szerint a káliumklorid oldat káliumionjai kicserélik a talajrészecskék felületén adszorbeált hidrogénionokat és sósav keletkezik, amely a talaj ásványi részéből alumíniumot old ki. A kutatók másik részének felfogása szerint a káliumklorid oldat káliumionjai a talajrészecskék felületén adszorbeált Al-ionokat cserélik ki. A titrálásnál tehát ennek az alumíniumnak a mennyiségét mérjük. A protolitikus folyamatokra vonatkozó ismereteink, illetve a talajkivonat alacsony pH-értéke alapján az első felfogást fogadjuk el azzal a módosítással, hogy a talajkivonatban jelenlevő hidroniumionok nem kationcsere, hanem protolitikus reakció következtében kerülnek a talajkivonatba.

b) A talajok hidrolitos savanyúsága:

Ha a talajokból Ca-acetát oldattal talajkivonatot készítünk, akkor a talajkivonatban lúggal jól mérhető savmennyiséget tudunk kimutatni. Ez a savmennyiség mindig több, mint ugyanannak a talajnak a kicserélődési savanyúsága. A hidrolitos savanyúság meghatározásánál végbemenő folyamatot úgy magyarázták, hogy az oldatban levő Ca-ionok helyet cserélnek a talajrészecskék felületén adszorbeált hidrogénionokkal, és ennek eredményeképpen a talajoldatban ecetsav keletkezik. A protolitikus folyamatokra érvényes törvényszerűségek figyelembevételével ezt a reakciót úgy magyarázhatjuk, hogy a talajrészecskék felületén megkötött protonok az acetáttal lépnek reakcióba, és azzal ecetsavvá alakulnak át. Ez a felfogás annyival helyesebb a régebbi felfogásnál, mert tekintetbe veszi, hogy a reakció folyamán megváltozik a talajrészecskék felületén a negatív töltésű helyek száma, ezzel szemben a régebbi felfogás szerint a talajrészecskék felületének töltése változatlan marad.