

Foszfátmegkötés és mobilizáció vizsgálata hazai talajtípusainkon*

HAAS ÁRPÁDNÉ

Agrártudományi Egység Talajtani Tanszék, Gödöllő

A növénytermesztés sokoldalú problémáinak egyike a talajba juttatott oldható foszfátok átalakulása vízben oldhatatlan vagy alig oldható formává.

A talaj foszfátmegkötőképessége már egy század óta vizsgálat tárgya [24, 72].

Ezen idő alatt sok tanulmányt végeztek, hogy ezt a megkötési folyamatot, valamint a folyamatot befolyásoló tényezőket megismerjék; számos összefoglaló tanulmány jelent meg [6, 9, 16, 30, 41, 55, 65, 73, 74].

Szilárdabb tudományos alapon álló megfigyeléseink kb. harminc év óta vannak, amióta a fizikai-kémia és kolloidika [4, 26, 37, 39, 54, 70], a kristálykémia gyors fejlődése [44, 49, 50], a mikrobiológia terén elért sikerek [38, 56], a radioaktív izotópok alkalmazása a kutatásban [3, 17, 42, 43, 51, 52, 76] új távlatokat nyitottak a kérdés elméleti részének kidolgozása számára.

A növények fejlődése közben nagymennyiségű foszfátra van szüksége, ezért elszenyíti foszfátionokban a talajt. E növényi tápanyagot pótolni kell, műtrágyát kell alkalmazni [19, 63].

A gyakorlati gazdák és kutatók hosszú idő óta tudják, hogy a talajba műtrágyaként bevitt vízdoldható foszfátok kölcsönhatásba lépnek a talaj alkotórészeivel [20, 21, 22, 28, 29, 31, 53].

A radioaktív 32-es atomsúlyú foszforral jelzett foszfátokkal legújabban végzett kutatások csak megerősítették azt a korábbi felismerést, hogy minden vízdoldható foszfát így a talajba adagolt trágyák 70—90%-a hosszabb, vagy rövidebb idő alatt a talajban nehezen, vagy alig oldható vegyületekké alakul át.

Az átalakulásban több tényezőnek van döntő szerepe, elsősorban a talaj pH-jának és kicserélhető kalciumtartalmának [23]; függ ezenkívül a talaj típusától, sajátságaitól, a talajban levő foszfátiont megkötni képes ionok, elsősorban a vas-, alumínium- és kalciumionok mennyiségétől, aktivitásától, az agyagfrakció mennyiségétől és a benne előforduló agyagásványok minőségétől, a humusz mennyiségétől [14, 15, 27, 33, 36, 45, 48, 61, 62, 67, 69].

A foszfátmegkötést befolyásoló számos tényező közül az eddig már említetteken kívül az idő, a foszfátoldat töménysége, a talaj kalciumkarbonáttartalma igen fontosak. Az idő folyamán a megkötött foszfát mennyisége nő, mind oldhatatlanabbá, a növények számára felvehetetlenebbé válik.

Meszes talajokban a szénsavas mész felülete gyorsan megköti a foszfátiont, ez a megkötés lassan folytatódik. A megkötött foszfát mobilizációját másodlagos reakciók idézhetik elő. Savanyú talajokban meszezés, meszes talajokban a talajoldat széndioxid-tartalma.

* A munka a MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézetében készült.

A foszfátmegkötés mechanizmusának tanulmányozásához ismernünk kell, hogyan mozog a foszfátion a talajban [68], hol halmazódik fel [1], a talaj milyen összetevői kötik meg [64], milyen czen összetevők szerkezete [2, 34, 35], milyen tulajdonságokkal rendelkeznek [11].

A talajokat mechanikai frakciókra bontva megállapították [1], hogy az agyagfrakciónak, amely a talajkolloidok zömét tartalmazza, legnagyobb a megkötése.

Savanyú talajok erőteljesebben kötik meg a foszfátionokat, mint a semlegeshez közelállók, a nagy kicserélhető kationtartalmú talajok több foszfátionot kötnek meg, mint azok a talajok, amelyek kevés kicserélhető kationt tartalmaznak.

A talajban szerves- és szervesetlen foszfátvegyületeket találunk [12, 71]. Különböző oldhatóságú vegyületek léteznek egymás mellett. A korábban keletkező kevésbé állandó vegyületekből az állandó vegyületek lassabban alakulnak ki [13]. Valamennyi talajban az apatit típusú kalciumfoszfátok és a bázikus jellegű vas- és alumíniumfoszfátok vannak túlsúlyban [5].

Rathje [58] szerint a bázikus alumínium-, illetve vasfoszfátok és az apatit típusú kalciumfoszfátok között egyensúly áll fenn, amely magas pH-nál az apatit, alacsony pH-nál az alumínium- és vasfoszfátok felé tolódik el.

A talajoldat foszfátion tartalma a talaj nehezen oldható foszfátvegyületeivel egyensúlyban áll [75].

A talajban fizikai, kémiai és biológiai folyamatok játszódnak le; a foszfátionokat is fizikai, kémiai és biológiai módon képesek megkötni, elnyelni [47].

A foszfátmegkötés különböző mechanizmusait ismerjük. A foszfátmegkötés uralkodó mechanizmusa és a talajreakció vagy pH között Laatsch [47] szerint a következő összefüggés van:

Talajreakció	Szélsőségesen savanyú	Közepesen savanyú semlegesig	Gyengén savanyú gyengén lúgosig	Erősen lúgos
pH	Kisebb 4-nél	4—6	6—8	Nagyobb 8-nál
Uralkodó kötés mechanizmus	Nehezen oldható vas- és alumíniumfoszfátok lecsapódása és kristályosodása	Szorpció vagyis kicserélhető kötés, kemoszorpció a talajkolloidokon	Az agyagásványok felületéhez kapcsolódó közepesen oldódó kalciumfoszfátok	Nehezen oldódó apatitok megkötése

növekedő H^+ -ion koncentráció

←

növekedő Ca^{++} -ion koncentráció

→

A megkötés formáitól függően a növények számára különbözőképpen hozzáférhető foszfátvegyületek képződnek [32, 57, 59].

A foszfátműtrágyák felhasználása szempontjából alapvető fontosságú a foszfátmegkötés és a foszfátmobilizáció kérdésének tanulmányozása [17, 25]. Foszfátmegkötés alatt a talajjal érintkezésbe kerülő oldatból foszfátionok eltűnését, foszfátmobilizáció alatt a foszfátionok oldatba jutását értjük.

Foszfátion az ortofoszforsav valamelyik sójának disszociációjából képződő aniont, tehát $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} és PO_4^{3-} -iont jelent. A kérdést rendkívül bonyolulttá teszi, hogy ezek az ionok különböző pH mellett más-más %-os arányban szerepelnek [60] és az újabb kutatások szerint a növény összes foszfátfelvétele két független reakcióból a $H_2PO_4^-$ és HPO_4^{2-} ionok felvételéből tevődik össze [10].

A talaj foszfátmegkötése, a foszfát átalakulása nehezen felvehető alakká és a megkötött foszfát felszabadulása a növény számára, dinamikus egyensúlyban álló folyamatok.

A növények növekedése és terméshozama egyebek között a talaj nedvességétől és tápanyagtartalmától függ. A növénytermesztő célja és feladata, hogy meg tudja a feleletet adni arra a kérdésre, mennyi foszfátiont és milyen formában kell a talajnak tartalmaznia, hogy a növények szükségletét fedezni tudja, a növény és a talaj tápanyagért való harcát pedig a növény javára döntse el, anélkül, hogy a talaj termőerejét csökkentsen.

Kísérleti rész

A bevezető részben foglaltak alapján megállapíthatjuk, hogy a foszfátmegkötést számos tényező befolyásolja. A foszfátműtrágyák felhasználása szempontjából a foszfátmegkötés és mobilizáció kérdésének tanulmányozása alapvető fontosságú. Célul tűztem ki jellegzetes magyar talajtípusok foszfátmegkötésének és mobilizációjának vizsgálatát modellkísérletekben, a pH függvényében.

A vizsgálatokhoz a következő talajtípusokat választottam ki:

1. Budakeszi, barna erdőtalaj.
2. Kompolt, Mátra—Bükkaljai talaj.
3. Martonvásár, mezőségi talaj.
4. Mezőhegyes, mély humusztétegű meszes mezőségi talaj.
5. Vizesfás, réti agyagtalaj.
6. Gyoma, réti agyagtalaj.
7. Besenyszög, oszlopos réti szolonyc.
8. Órszentmiklós, gyengén meszes homok.
9. Ásványráró, meszes öntéstalaj.

A vizsgálatra felhasznált talajmintákat a MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet talajmintagyűjteményéből választottam ki.

Ezeket a talajokat légszárász állapotban olyan finomra aprítottam, hogy a 2 mm-es szitán maradék nélkül átessenek. A vizsgálatokat a talaj legfelső 0—20 cm-es mélységéből vett talajmintákon végeztem el.

A foszfátmegkötési vizsgálatokat szuperfoszfátoldattal végeztem el, a megkötést a talaj és oldat összerázása után kialakult egyensúlyi pH-n vizsgáltam. Híg oldatot használtam, rövid idő után kialakult egyensúlyt tanulmányoztam. A foszfátmobilizáció vizsgálatát tompító oldatokkal beállított pH-kon 4 és 8 között végeztem.

A foszfát megkötési és mobilizációs vizsgálatok értékeléséhez szükséges volt a vizsgált talajminták néhány adatának megismerése.

A reakció állapotra, fizikai sajátságokra vonatkozó alapvizsgálatokon kívül megvizsgáltam a talajok mechanikai összetételét, meghatároztam a komplexonnal kioldható alumínium- és vastartalmát. Az agyagfrakció felépítésében résztvevő agyagásványok megismerésére a leválasztott agyagfrakció DTA, röntgen- és elektronmikroszkópos vizsgálatát is elvégeztem.

A) A talajok reakcióállapotára vonatkozó vizsgálatok

A pH értékét vizes szuszpenzióban chinhidron elektróddal, a hidrolitos aciditást a talajvizsgálati módszerekönyvben [7] leírt eljárással, a szénsavas mésztartalmat Scheibler-készülékkel, a humusztartalmat Tyurin-féle krómsavas égetéssel határoztam meg. Az eredményeket az 1. táblázatban tüntetem fel.

1. táblázat

A vizsgált talajok reakcióállapotára vonatkozó adatok

(1) Talajminta sorszáma és származási helye	pH (H ₂ O)	(2) Hidrolitos aciditás	(3) Szénsavas mész %	(4) Humusz % (Tyurin szerint)
1. Budakeszi	6,2	14,91	—	3,53
2. Kompolt	6,8	3,81	—	3,17
3. Martonvásár	7,5	7,07	—	2,51
4. Mezőhegyes	7,4	—	8,62	4,34
5. Vizesfás	6,7	9,80	—	3,50
6. Gyoma	6,5	4,64	—	2,16
7. Besenyszög	6,4	8,67	—	3,28
8. Órszentmiklós	8,0	—	3,36	0,68
9. Ásványráró	7,6	—	10,11	3,9

B) A fizikai állapotra vonatkozó vizsgálatok

A Kuron-féle higroszkópossgát, Arany-féle kötöttségi számot, nedvességet, kapilláris vízemelést, a talajvizsgálati módszerkönyvben [7] előírt eljárással, a fajsúlyt piknométerrel, vízben határoztam meg (2. táblázat).

2. táblázat

A vizsgált talajok fizikai sajátságaira vonatkozó adatok

(1) Talajminta sorszáma és származási helye	(2) Arany- féle kötöttségi szám	(3) Higrosz- kópossgát	(4) Nedves- ség %	(5) Kapilláris vízemelés				(6) Fajsúly
				5	20	100	∞	
				ó r a				
1. Budakeszi	43,00	1,18	1,54	190	275	410	440	2,52
2. Kompolt	54,00	2,60	4,56	167	310	520	626	2,45
3. Martonvásár	28,80	2,23	2,62	305	440	620	689	2,53
4. Mezőhegyes	42,2	2,73	3,55	245	375	550	628	2,56
5. Vizesfás	57,2	5,92	6,62	95	170	290	352	2,39
6. Gyoma	58,0	4,93	8,85	10	73	180	284	2,50
7. Besenyszög	44,4	3,20	4,40	50	80	130	156	2,33
8. Órszentmiklós ..	25,4	0,60	0,70	320	385	465	490	2,69
9. Ásványráró	39,8	1,72	2,00	170	240	350	400	2,62

C) Mechanikai összetétel

A vizsgált talajok mechanikai összetételének meghatározását a MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézetben Klimes-Szmik Andor osztályvezető által javasolt nátriumhidroxidos és nátriumoxalátos előkészítő eljárással Kacsinszki-féle pipettával határoztam meg (3. táblázat).

D) Komplexonnal kioldható alumínium- és vastartalom

A vizsgált talajok komplexonnal kioldható alumínium- és vastartalmát Stefa - novits [66] által kidolgozott módszerrel határoztam meg (4. táblázat).

3. táblázat

A vizsgált talajok mechanikai összetétele

(1) Talajminta sorszáma és származási helye	(2) Szemcsenagyság, átmérő mm-ben a száraz talaj %-ában kifejezve					(3) Leiszapolható rész %
	>0,25	0,25—0,05	0,05—0,02	0,02—0,002	< 0,002	
1. Budakeszi	1,5	40,9	22,3	18,9	16,4	35,3
2. Kompolt	0,3	10,8	20,7	26,5	41,7	68,2
3. Martonvásár	2,1	38,0	12,9	17,1	29,9	47,0
4. Mezőhegyes	0,4	13,5	30,2	29,8	26,1	55,9
5. Vizesfás	0,04	9,26	11,6	24,0	55,1	79,1
6. Gyoma	0,07	0,03	15,8	18,5	65,6	84,1
7. Besenyszög	0,9	10,0	15,9	21,1	52,1	73,2
8. Órszentmiklós	35,1	50,5	3,1	6,4	4,9	11,3
9. Ásványráró	1,1	35,2	15,6	26,4	21,8	48,2

E) DTA, illetve elektronmikroszkópos vizsgálatok

A foszfátmegkötésben a leiszapolható rész mennyiségén kívül annak összetétele, a benne szereplő ásványanyagok minősége is szerepet játszik. Az agyagfrakciót leválasztottam és azon DTA röntgen- és elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztem. Az agyag-

4. táblázat

A vizsgált talajok komplexonnal kioldható alumínium és vastartalma

Talajminta sorszáma és származási helye	Fe		Al	
	mg/100 g	mg e. é/100 g	mg/100 g	mg e. é/100 g
1. Budakeszi	173,1	9,29	151,03	16,8
2. Kompolt	755,15	30,88	88,27	7,8
8. Martonvásár	374,12	20,09	75,51	8,4
4. Mezőhegyes	362,96	19,49	29,65	3,3
5. Vizesfás	603,07	32,39	45,85	5,1
6. Gyoma	547,23	29,39	59,33	6,6
7. Besenyszög	1016,20	54,58	59,33	6,6
8. Órszentmiklós	357,37	19,19	32,36	3,6
9. Ásványráró	357,37	19,19	24,27	2,7

frakció leválasztását a következő módon végeztem: 50 g 0,25 mm-es szitán átszitált talajt jól zárható, henger alakú 5 cm átmérőjű, 20 cm magas üvegedénybe mértem, desztillált vízzel megnedvesítettem, majd az üveg 9/10-ed részéig feltöltöttem, a szuszpenzióhoz 40 csepp tömény ammóniát adtam, három órán keresztül rázattam, majd 15 órán keresztül ülepedni hagytam, azután a felszíntől számított 10 cm mélységből a folyadékot lezivornyáztam. Ezt több napon át ismételttem, ugyanabból az anyagból lezívott szuszpenziókat egy edényben fogtam fel.

Az ammóniás szuszpenziót semlegesítettem (jégcettel: 115 g/200 ml), a semleges kémhatás eléréséről bromtimolkék indikátor beecseppentésével győződtem meg. A kicsapódás gyorsítására 20 ml magnéziumkloridoldatot (203 g MgCl₂/liter) adtam a szusz-

penzióhoz. Az agyagos részt szűrőpapírra vittem, alkohollal mostam, vízfürdön szárazra pároltam, 15%-os H_2O_2 segítségével a szervesanyagot elroncsoltam, majd vízfürdön beszárítva az anyagot mozsárban porítottam és $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ -val töltött exsiccatorban helyeztem el.

Az agyagfrakcióból differenciál hőelemzési görbéket és röntgenspektroszkópos felvételeket készített kérésemre dr. Nemez Ernő, a Veszprémi Műszaki Egyetem Ásványtani Tanszékének vezetője. A felvételek alapján a következő véleményt adta:

1. Budakeszi talaj: Főleg kaolin, kevés illit, kevés kalcium montmorillonit. Röntgen szerint ezeken kívül kvarc.
2. Kompolti talaj: A kimutatható fő alkotórész kaolin, bár ez sem nagy mennyiségben, a talaj zöme valamilyen csillám ásvány.
3. Martonvásári talaj: A budakeszinél kevesebb mennyiségű kaolin, nem kalcium montmorillonit és valószínűleg illit.
4. Mezőhegyesi talaj: A martonvásárhoz hasonló mennyiségű kaolin, továbbá illit, röntgen szerint sok kvarc.
5. Vizesfási talaj: Kalcium montmorillonit a főtömeg, kevesebb kaolin és esetleg illit van a mintában.
6. Gyomai talaj: A típusos kaolin a főalkotórész, amellet montmorillonit és illit van a mintában.
7. Besenyszögi talaj: Jelentős Na-montmorillonit tartalom, sokkal kevesebb kaolin.
8. Órszentmiklósi talaj: Jelentős montmorillonit tartalom, igen kevés kaolinnal és kevés kalcittal.
9. Ásványrári talaj: A kimutatható agyagásvány főleg itt is kaolin, kevés montmorillonit, karbonát ásvány nincs benne.

Az általam leválasztott agyagfrakcióból az elektronmikroszkópos felvételeket kérésemre a MTA Méréstechnikai és Mérésügyi Intézetének Elektronmikroszkóp osztályán dr. Árkosi Klára tudományos munkatárs végezte el.

A felvételek alapján a beküldött anyagról a következőket mondta:

A vizsgált talajminták mindegyike kevert típus. Hat minta Órszentmiklós, Ásványráró, Mezőhegyes, Martonvásár, Kompolt, Budakeszi nagyobb részt kaolin típusú, a másik három mintá Vizesfás, Gyoma, és Besenyszög főleg montmorillonit típusú anyagásványokból áll. Az ásványrári és martonvásári talaj montmorillonit típusú agyagásványt alig tartalmaz, míg a besenyszögi anyag túlnyomó többségben montmorillonitnak látszik. A kaolin egyetlen mintában sem mutat jól fejlett szabályos kristályokat, ami valószínűleg a kialakulás körülményeivel magyarázható. Az órszentmiklósi talajban igen finom kvarcporra emlékeztető szemcsék vannak.

A szemcseméretre vonatkozólag megállapítható, hogy mindegyik anyag erősen heterodiszperz, a kaolin szemcsenagysága $1-\mu$ közt változik, a montmorillonit 100 \AA -ös nagyságrendben.

A vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy bár a talajmintákat változtatásán próbáltam összeállítani és azok Magyarországon előforduló jellegzetes, különböző típusokat képviselnek, az agyagásvány tartalmuk alapján nincs nagy különbség közöttük. Az agyagásványok nem jellegzetesek.

F) Foszfátegyensúly vizsgálata szuperfoszfát oldattal

A különböző talajok foszfátmegkötését és a szuperfoszfátos kezeléssel beálló egyensúlyi pH-t a következőképpen határoztam meg: 10 g légszáraz talajhoz 100 ml szuperfoszfát oldatot adtam. A szuperfoszfát oldat kezdeti töménysége $20 \text{ mg } P_2O_5/\text{liter}$ volt. A szuszpenziót 30 percen keresztül rázógépből ráztam, 15 órát állni hagytam, és az egyensúly beállta után meghatároztam az oldat pH értékét (egyensúlyi pH) és foszfátion töménységét. A méréseket ötszörös ismétléssel végeztem el. Az eredeti oldat és a szüredék P_2O_5 tartalmának különbségéből határoztam meg a talajok foszfátmegkötésének mértékét. A pH értéket elektrometrikusan chinhidron elektróddal, a P_2O_5 tartalmat kolorimetrián Arrhenius módszerével határoztam meg (5. táblázat).

A táblázatból látjuk, hogy a 100 g talaj által megkötött foszfát mennyiségek különbözők.

Ha egy talajhoz ismert töménységű szuperfoszfát oldatot adunk, akkor a talaj abból kisebb-nagyobb mennyiséget megköt és így a talajjal egyensúlyba jutó szuperfoszfát oldat töménységét mg P₂O₅/literben kifejezve C_k-val jelöljük, a talajjal egyensúlyban levő szuperfoszfát oldat töménységét pedig C_e-vel, akkor a talaj által megkötött foszfátionok mennyisége (y) egyenlő lesz a kezdeti és egyensúlyi töménység különbségével, C_k—C_e-vel.

$$y = C_k - C_e \quad (1)$$

A talajok foszfátion megkötőképességét több tényező befolyásolja. Ha a kísérlethez kis töménységű szuperfoszfátoldatot használunk, akkor első közelítésre az egyes tényezők hatására megkötött foszfátion mennyiségét arányszámok vehetjük a tényezők mennyiségével és így felírhatjuk, hogy a talaj által megkötött foszfátion mennyisége egyenlő a megkötésben szereplő tényezők mennyiségének összegével.

$$C_k - C_e = a_1 T_1 + a_2 T_2 + \dots + a_n T_n \quad (2)$$

C_k — C_e ... a talaj által megkötött foszfátionok mennyisége

T₁ T₂ T₃ T₄ ... a megkötésben szereplő tényezők

a₁ a₂ a₃ a₄ ... állandók

A foszfátion megkötésében szereplő tényezők közül a talaj leiszapolható részét a komplexonnal kioldható alumínium- és vastartalmat és a hidrogénion töménységét vettem tekintetbe. A különböző talajtípusoknál nyert mérési adatokból az állandók értékeit meghatároztam, a legkisebb négyzetek módszerével, majd az állandók ismeretében és a mérési adatok alapján kiszámítottam a talaj foszfátion megkötőképességét, ezt az értéket összehasonlítottam a mért foszfátion megkötőképesség értékével és megállapítottam, hogy az egyes tényezők milyen mértékben befolyásolják a foszfátion megkötődését.

A talajok foszfátion megkötőképességének meghatározására igyekeztem a különböző talajtípusoknál nyert mérési adatokat matematikailag is feldolgozni.

Ha meghatározzuk a talaj által megkötött foszfátion mennyiségét és ismerjük a megkötésben szereplő tényezők mennyiségét is, akkor a legkisebb négyzetek módszerével kiszámíthatjuk az a₁ — a_n állandókat.

Ha a foszfátion megkötésében szerepet játszó tényezők közül

- X₁-gyel jelöljük a talaj leiszapolható részének %-ban kifejezett mennyiségét,
- X₂-vel jelöljük a komplexonnal kioldható Al-tartalmat (mg e · é /100 g talaj),
- X₃-mal jelöljük a komplexonnal kioldható Fe-tartalmat (mg e · é /100 g talaj)
- X₄-gyel jelöljük a hidrogénion töménységét (C_H · 10⁷) akkor a második egyenlet alapján felírhatjuk

$$y_{sz} = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 \quad (3)$$

5. táblázat

100 g talaj által megkötött foszfát mennyiségek

(1) Talajminta sorszáma és származási helye	(2) Egyensúlyi (pH _e)	(3) Hidrogén- ion koncent- ráció (C _H · 10 ⁷)	(4) 100 g talaj által megkötött foszfát mennyisége P ₂ O ₅ mg (y)
1. Budakeszi	5,8	16,0	5,6
2. Kompolt	6,7	2,0	16,5
3. Marton vásár	6,8	1,6	10,7
4. Mező- hegyes ...	7,0	1,0	6,7
5. Vizesfás ..	6,9	1,3	14,0
6. Gyoma ..	6,1	8,0	10,1
7. Beseny- szög	6,4	4,0	17,2
8. Órszent- miklós ...	6,8	1,6	4,3
9. Ásvány- ráró	6,9	1,3	12,2

A különböző talajtípusoknál nyert mérési adatokból az a_1, a_2, a_3, a_4 állandók értékeit a legkisebb négyzetek módszere alapján a következő módon számítottam ki:

$$y = y_m - Y_{sz} \quad (4)$$

A kísérletileg meghatározott, mért „ y_m ” és számított „ y_{sz} ” értékek egyezése akkor a legjobb, ha az egyes y értékekhez tartozó y eltérések négyzeteinek összege minimumban van.

Ez akkor következik be, ha az eltérések négyzeteinek összege az állandók szerint differenciálva 0-val egyenlő.

A differenciálást, beszorzást elvégezve a következő összefüggésekhez jutunk:

$$\begin{aligned} \sum x_1 y_m &= a_1 \sum x_1^2 + a_2 \sum x_1 x_2 + a_3 \sum x_1 x_3 + a_4 \sum x_1 x_4 \\ \sum x_2 y_m &= a_1 \sum x_1 x_2 + a_2 \sum x_2^2 + a_3 \sum x_2 x_3 + a_4 \sum x_2 x_4 \\ \sum x_3 y_m &= a_1 \sum x_1 x_3 + a_2 \sum x_2 x_3 + a_3 \sum x_3^2 + a_4 \sum x_3 x_4 \\ \sum x_4 y_m &= a_1 \sum x_1 x_4 + a_2 \sum x_2 x_4 + a_3 \sum x_3 x_4 + a_4 \sum x_4^2 \end{aligned}$$

Az így nyert egyenletekből a_1, a_2, a_3 és a_4 állandók értékei kiszámíthatók.

A foszfátmegkötést befolyásoló tényezőkkel a számítást elvégezve a következő egyenletet nyerjük:

$$y = 0,06929 X_1 + 0,74760 X_2 + 0,18822 X_3 - 0,72265 X_4$$

A fenti egyenlet alapján a talaj leiszapolható részéből a komplexonnal kioldható alumínium- és vastartalmából és a hidrogénion koncentráció értékéből kiszámíthatjuk a talaj foszfátion megkötőképességét „ y_{sz} ”-t és azt, hogy az egyes tényezők milyen mértékben befolyásolják a foszfátion megkötődését. A számított adatokat a 6. táblázat tünteti fel.

6. táblázat

Az egyes tényezők hatása a foszfátmegkötésre

(1) Talajminta sorszáma és származási helye	(2) A talaj leiszapolható részének %-a		(3) 100 g talajból komplexonnal kioldható mg e.é.		(4) A talaj hidrogénion koncentrációja ($\text{cm} \cdot 10^7$)
			Al	Fe	
	hatására megkötődött P_2O_5 mennyisége				
	$a_1 \cdot X_1$	$a_2 \cdot X_2$	$a_3 \cdot X_3$	$a_4 \cdot X_4$	
1. Budakeszi	2,446	12,559	1,750	—11,562	
2. Kompolt	4,726	5,831	5,816	—1,445	
3. Martonyvásár	3,256	6,279	3,783	—1,156	
4. Mezőhegyes	3,873	2,467	3,670	—0,722	
5. Vizesfás	5,481	3,812	6,098	—0,939	
6. Gyoma	5,827	4,934	5,533	—5,781	
7. Besenyszög	5,072	4,943	10,277	—2,891	
8. Órszentmiklós	0,783	2,691	3,613	—1,156	
9. Ásványráró	3,399	2,018	3,613	—0,939	

Amint a 7. táblázatból látható, nem meszes talajokon kisebb-nagyobb ingadozással ki lehet számítani a foszfátmegkötés mértékét a leiszapolható rész, a komplexonnal kioldható alumínium- és vastartalom és a hidrogénionkoncentráció értékeiből. A meszes talajok esetében eltérés van, mivel a kalciumkarbonát foszfátkötő hatását nem vettük

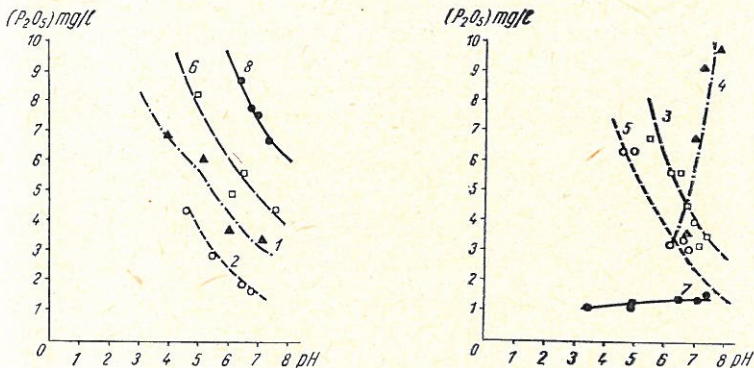
7. táblázat

Összefüggés a talaj által megkötött foszforpentoxid mért és számított értéke között

(1) Talajminta sorszáma és származási helye	(2) 100 g talaj által megkötött P ₂ O ₅ mg		(3) A különbség Y _{sz} - Y _m	(4) Az eltérés %-ban
	y mért	y számított		
1. Budakeszi	5,6	5,19	-0,4	7
2. Kompolt	16,5	14,9	-1,6	9,7
3. Martonvásár	10,7	12,1	1,4	13,1
4. Mezőhegyes	6,7	9,28	2,6	39,0
5. Vizesfás	14,0	14,45	0,4	2,9
6. Gyoma	10,1	10,51	0,4	4,0
7. Besenyszög	17,2	17,4	0,2	1,2
8. Órszentmiklós	4,3	5,9	1,6	37,0
9. Ásványráró	12,2	8,09	4,1	34,0

tekintetbe. A kalciumkarbonát felületét kellene ismernünk, erre nincs megfelelő vizsgálati eljárásunk. A táblázatból kitűnik, hogy a leiszapolható rész %-a a komplexonnal kioldható alumínium és vas mennyisége pozitív irányba, a hidrogénionkoncentráció ezzel szemben negatív irányba fejti ki hatását.

A 6. táblázat adataiból az is kitűnik, hogy a foszfátmegkötésben a vizsgált talajoknál legnagyobb százalékban a komplexonnal kioldható alumínium és vas szerepel.



1. ábra

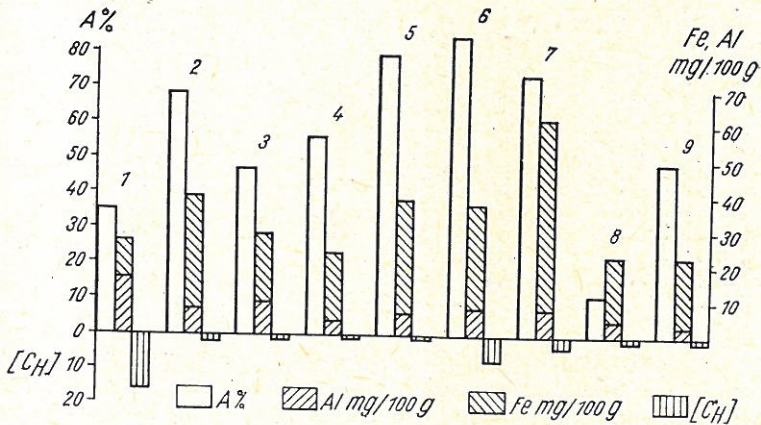
A foszfátmegkötést befolyásoló tényezők a különböző talajoknál. 1. Budakeszi, 2. Kompolt, 3. Martonvásár, 4. Mezőhegyes, 5. Vizesfás, 6. Gyoma, 7. Besenyszög, 8. Órszentmiklós, 9. Ásványráró

G) Foszfátmegkötés és mobilizáció vizsgálata tompító oldatokkal

Ha egy talajhoz ismert töménységű szuperfoszfátoldatot és különböző pH-jú tompítóoldatokat adunk, akkor a tompítóoldat pH értékétől függően a talaj vagy megköti a szuperfoszfátoldatban levő foszfátionok egy részét, vagy pedig a talaj által megkötve tartott foszfátionok egy része oldatba kerül. Amennyiben viszonylag kis töménységű szuperfoszfátoldatot használunk a kísérlethez és az alkalmazott tompítóoldatok pH értékét is úgy választjuk meg, hogy a talajrészecskék oldódása ne következhesen be, akkor a foszfát kicsapódási és oldódási folyamatokban csak a talajrészecskék

felületén levő foszfátionok vesznek részt és így a változásokat egyszerű matematikai összefüggésekkel lehet kifejezni.

A kiválasztott talajminták foszfátmegkötésének és oldódásának dinamikáját pH 4 és 8 közötti tompítóoldatok segítségével határoztam meg.



2. ábra

A pufferoldatok pH-ja és foszfortartalmuk közötti összefüggés a különböző talajoknál. A talajok számozása azonos az 1. ábrán megadott számozással

A talajok foszfátmegkötőképességének vizsgálatánál felhasznált talajmintáknál 10 g légszáraz talajhoz 100 ml, 20 mg P₂O₅/liter töménységű szuperfoszfátoldatot adtam, az egyensúly beállta után a folyékony fázisból 50 ml-t lepítettáztam és 50 ml különböző pH-ra beállított veronálcetát tompítóoldatot adagoltam a vizes szuszpenzióba.

Az egyensúly beállta után meghatároztam a foszfátion töménységét és megfelelő egyensúlyi pH értéket.

Az alkalmazott veronálcetát tompítóoldat elkészítéséhez három alapoldatra volt szükség [8]. A kívánt pH-kat a három alapoldat különböző elegyítésével érjük el.

pH	Veronálcetát	0,1 n HCl	8,5% NaCl	Víz
7,90	5 ml	3 ml	2 ml	17 ml
6,99	5 ml	6 ml	2 ml	14 ml
6,12	5 ml	7 ml	2 ml	13 ml
4,93	5 ml	9 ml	2 ml	11 ml
3,62	5 ml	14 ml	2 ml	6 ml

Egyensúlyi pH-t chinhidronelektóddal mértem. Az alkalmazott tompítóoldat pH-ját 3,8, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0-ra állítottam be. A tompítóoldat hozzáadása után félóra rázás, három óra állás, majd centrifugálás következett. A dekantált szűrletből egyensúlyi pH-t és foszfátion töménységet határoztam meg, az utóbbit Arrhenius módszerével.

A 8. táblázat a tompítóoldatokkal kezelt talajok mérési adatait tartalmazza. A foszfátionok kicsapódása, illetve oldódása, valamint az egyensúlyi pH érték között összefüggés van. Ezt az összefüggést felhasználhatjuk arra, hogy a vizsgált talajokra a foszfát oldódását, illetve kicsapódását jellemző görbét a pH függvényében megszerkesszük.

8. táblázat

Tompító oldatokkal kezelt talajok mérési adatai

Talajminta sorszáma és származási helye	„A” P ₂ O ₅ mg/100 g	pH _c	pH _t	pH _o	P ₂ O ₅ mg/100 g
1. Budakeszi ...	7,2	5,8	3,6	4,1	6,8
			5,4	5,2	6,0
			6,6	6,1	3,6
			7,6	7,2	3,2
2. Kompolt	1,76	6,7	3,6	4,7	4,4
			5,0	5,5	2,8
			6,2	6,5	2,0
			6,9	6,9	1,6
3. Martonvásár .	4,64	6,75	3,6	5,5	6,8
			5,0	6,5	5,6
			6,3	7,0	4,0
			7,0	7,1	3,2
			7,7	7,4	3,6
4. Mezőhegyes .	6,65	7,0	7,7	7,7	9,8
			6,7	7,3	9,1
			3,4	6,7	3,5
5. Vizesfás	3,0	6,9	3,8	4,6	6,3
			5,8	6,7	3,3
			7,1	6,9	3,0
			8,1	7,5	1,5
6. Gyoma	4,98	6,1	4,8	4,9	8,4
			6,9	6,4	5,6
			7,9	7,5	4,4
7. Besenyszög ..	1,4	6,4	3,6	3,4	1,2
			4,9	4,9	1,4
			6,9	6,9	1,4
8. Órszentmiklós	7,85	6,8	3,7	6,4	8,8
			5,1	6,9	7,6
			7,1	7,4	6,8

„A” a szuperfoszfátoldattal összerázott talajban beálló egyensúlyi pH-n a tompítóoldat hozzáadása előtti kezdeti P₂O₅ tartalom mg/100 g talaj.

pH_c a szuperfoszfátoldattal kialakult kezdeti egyensúlyi pH.

pH_t a tompítóoldatok pH-ja a talajoldatokhoz való hozzáadása előtt.

pH_o a talajoldatokban a tompítóoldat hozzáadása után kialakult egyensúlyi pH.

P₂O₅ mg/100 g a pH- egyensúlyi pH-hoz tartozó foszfátiontöménység mg/100 g talaj.

9. táblázat

Összefüggés a mért és számított pH értékek között

Talajminta sorszáma és származási helye	pH _m „y”	„x” P ₂ O ₅ mg/100 g	pH _{sz}	pH _{sz} -pH _m	Eltérési %
1. Budakeszi	4,1	6,8	4,3	0,2	5
	5,2	6,0	4,8	-0,4	7,6
	6,1	3,6	6,5	0,4	6,5
	7,2	3,2	6,9	-0,3	4,1
2. Kompolt	4,7	4,4	4,7	0	0
	5,5	2,8	5,6	0,1	1,4
	6,5	2,0	6,4	-0,1	1,5
	6,7	1,76	6,7	0	0
	6,8	1,60	6,9	0,1	1,4
3. Martonvásár	5,5	6,8	5,8	0,3	5,3
	6,5	5,6	6,2	-0,3	4,6
	6,8	4,64	6,6	-0,2	4,4
	7,0	4,00	7,0	0	0
	7,1	3,2	7,4	0,3	4,2
	7,4	3,6	7,2	-0,2	2,7
4. Mezőhegyes	7,7	9,8	7,5	-0,2	2,6
	7,3	9,1	7,4	0,1	1,3
	7,0	6,65	7,2	0,2	2,8
	6,7	3,50	6,6	-0,1	1,5
5. Vizesfás	4,6	6,3	5	0,4	8,7
	6,7	3,3	6,3	-0,4	5,9
	6,9	3,0	6,5	-0,4	5,7
	7,5	1,5	7,9	0,4	5,3
6. Gyoma	4,9	8,4	4,8	-0,1	2,0
	6,4	5,6	6,3	-0,1	1,5
	6,1	4,98	6,7	0,6	1,8
	7,5	4,4	7,1	-0,4	5,3
7. Besenyszög	3,4	1,2	3,4	0	0
	4,9	1,4	4,9	0	0
	6,4	1,4	6,4	0	0
	6,9	1,4	6,9	0	0
8. Órszentmiklós	6,4	8,8	6,4	0	0
	6,8	7,85	6,8	0	0
	6,9	7,6	6,9	0	0
	7,4	6,8	7,4	0	0

pH_m = a mért egyensúlyi pH

x = az egyensúlyi P₂O₅ mg/100 g.

pH_{sz} = a számított pH.

10. táblázat

A megkötést és oldást jellemző egyenlet állandói

Talajminta sorszáma és származási helye	a	k ₁	A	y = a + k ₁ log A/x
1. Budakeszi	4,18	7,77	7,2	y = 4,18 + 7,77 log $\frac{7,2}{x}$
2. Kompolt	6,66	5,04	1,76	y = 6,66 + 5,04 log $\frac{1,76}{x}$
3. Martonvásár	6,64	4,98	4,64	y = 6,64 + 4,98 log $\frac{4,64}{x}$
4. Mezőhegyes	7,16	1,90	6,65	y = 7,16 - 1,90 log $\frac{6,65}{x}$
5. Vizesfás	6,50	4,61	3,00	y = 6,50 + 4,61 log $\frac{3,00}{x}$
6. Gyoma	6,68	8,11	4,98	y = 6,68 + 8,11 log $\frac{4,98}{x}$
7. Besenyszög	6,06	-39,37	1,4	y = 6,06 - 39,37 log $\frac{1,4}{x}$
8. Órszentmiklós	6,82	8,76	7,85	y = 6,82 + 8,76 log $\frac{7,85}{x}$

A mérési adatokból a foszfátionok kicsapódását, illetve oldódását, valamint az egyensúlyi pH érték közti összefüggést az alábbi megfontolások alapján vezethetjük le.

Legyen valamely talaj-talajoldat rendszerben a pH változása Δ pH, akkor ennek a változásnak a foszfátion töménységben is változás Δ P₂O₅ fog megfelelni. A változás iránya szerint az oldat foszfátion töménysége csökkenni, vagy növekedni fog. Általában felírhatjuk, hogy a pH érték változásnak foszfátiontöménység változás felel meg.

$$\Delta \text{pH} = f \Delta [\text{P}_2\text{O}_5]$$

ahol f két változó közötti összefüggést jelenti.

A pH érték változásának Δ pH a foszfátiontöménység változásának Δ [P₂O₅] hányadosa, arányos a szuperfoszfátoldat kezdeti töménységével (Á-val) és fordítva arányos az egyensúlyi oldat foszfátion töménységével Δ [P₂O₅]-el.

Így felírhatjuk, hogy

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta [\text{P}_2\text{O}_5]} = K \frac{A}{[\text{P}_2\text{O}_5]}$$

végtelen kis változásokat feltételezve

$$d \text{pH} = K \frac{A}{[\text{P}_2\text{O}_5]} \cdot d [\text{P}_2\text{O}_5]$$

és innen

$$\text{pH} = K \frac{A}{[\text{P}_2\text{O}_5]} d [\text{P}_2\text{O}_5]$$

illetve

$$pH = K \ln \frac{A}{[P_2O_5]} + C$$

tízes alapú logaritmusra áttérve

$$pH = 0,4343 K \log \frac{A}{[P_2O_5]} + C$$

0,4343 k = k₁ jelölést bevezetve és a fenti egyenletbe helyettesítve

$$pH = k \log \frac{A}{[P_2O_5]} + C \tag{1}$$

Amennyiben sem foszfátkicsapódás sem -oldódás nem következik be

$$pH_e = C$$

ezt az értéket az 1. egyenletben helyettesítve a következő összefüggést kapjuk :

$$pH = pH_e + k_1 \log \frac{A}{[P_2O_5]}$$

Ez az egyenlet összefüggést állapít meg az egyensúlyi pH-k és a foszfátiontöménységek között.

A k₁ arányossági tényező a foszfát oldhatóságát jellemző állandó, a vizsgálat alatt álló talaj foszfor tényezője. Gyakorlati jelentősége abban áll, hogy azonos pH változás esetén annál nagyobb a talajoldat foszfátiontöménység logaritmusának változása, minél nagyobb a k₁ numerikus értéke. Nagy k₁ érték mellett kis pH változásra nagyobb mennyiségű foszfátion kerül oldatba vagy csapódik ki, mint kis k₁ érték esetén.

11. táblázat

A talajok foszfát szolgáltató képessége

Talajminta sorszáma és származási helye	$\Delta P_2O_5 / \Delta pH_e$
1. Budakeszi	1,17
2. Kompolt	1,34
3. Martonvásár	1,89
4. Mezőhegyes	6,25
5. Vizesfás	1,64
6. Gyoma	1,54
7. Besenyszög	0,06
8. Órszentmiklós	2,00

Az egyenletnek az a jelentősége, hogy állandóinak értékeit a vizsgált talajok mérési adataiból a legkisebb négyzetek módszerével kiszámíthatjuk, az állandók ismeretében pedig a mért foszfátiontöménység értékeiből a megfelelő pH értékeket kiszámíthatjuk. Ha a mért és számított pH értékek a kísérleti hibák határain belül nem különböznek, ez azt jelenti, hogy ezen a mérési tartományon belül a foszfátok oldódási és kicsapódási folyamatai a levezetett összefüggés szerint mennek végbe.

A 9. táblázat tartalmazza a vizsgált talajok mérési adatait a mért és számított pH értékek összefüggéseit.

A 9. táblázat adataiból láthatjuk, hogy a mért és számított egyensúlyi pH értékek a legtöbb esetben a mérések hibahatárain belül megegyeznek egymással. A mérési adatokból az is kitűnik, hogy a meszes talajoknál a pH érték a tompítóoldat hatására csak kismértékben változik. A mezőhegyesi és órszentmiklói mésztartalmú talajokban a

kismértékű pH változás is viszonylag jelentős változásokat idéz elő a talajoldat P_2O_5 tartalmában. Az ásványrárói meszes talajban a tompítóoldat hatására mind a talaj pH értéke, mind a talajoldat P_2O_5 töménysége csak kismértékben változott meg. Ezek a kis változások nem elégségesek a P_2O_5 oldódását, illetve kicsapódását jellemző görbe állandóinak kiszámítására. Ezért nem közöltem az adatokat. A meszes talajokkal minden tekintetben ellentétesen viselkedik a besenyszögi talaj, amelynél a tompítóoldat a talaj pH értékében nagy változást idéz elő, de a talajoldat foszfáttartalma a nagy pH változás ellenére csak kismértékben változik meg.

Az oldódást és kicsapódást jellemző egyenletbe

$$pH = pH_e + k_1 \log \frac{A}{[P_2O_5]}$$

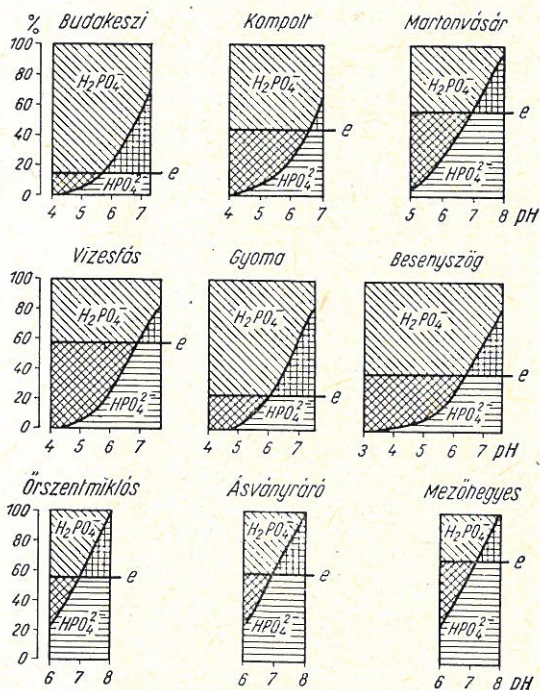
a következő jelöléseket vezetjük be:

$$pH = y; \quad pH_e = a; \quad [P_2O_5] = x$$

ezáltal az egyenlet így módosul: $y = a + k_1 \log \frac{A}{x}$

A talajok foszfátszolgáltató képességére jellemző a legsavanyúbb és leglúgosabb tompítóoldattal egyensúlyban levő talajoldatok foszfortartalmának különbségéből

ΔP_2O_5 -ből és a megfelelő egyensúlyi pH-k különbözőségéből ΔpH számított hányados, amely kifejezi, hogy a talaj pH értékének egy egységgel való változása milyen mértékben változtatja meg a talajoldat foszfáttartalmát. A vizsgált talajoknál ennek a hányadosnak értékét a 11. táblázat tünteti fel.



3. ábra

A $H_2PO_4^-$ és HPO_4^{2-} ionok aránya a vizsgált talajok oldatában különböző pH érték mellett

A táblázat adataiból látható, hogy abszolút értékben a pH érték egységnyi változásának hatására a mezőhegyesi talajnál változik meg legnagyobb mértékben a talajoldat foszfáttartalma. Utána sorrend szerint Örszentmiklós, Martonvásár, Vizesfás, Gyoma, Kompolt, Budakeszi és végül Besenyszög következik. Ez a sorrend megegyezik a talajokon megfigyelt szuperfoszfátrágya hatásokkal. Feltehető, hogy minél nagyobb egy talajnál a $\Delta P_2O_5/\Delta pH_e$ hányados értéke, annál inkább várható annál a talajnál foszfortrágyázás hatás a szuperfoszfát alkalmazásakor.

Russell táblázatát közöl az oldatban levő $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ionok arányáról az oldott

foszfát száz móljára számítva különböző pH-k mellett Buehrer számítása alapján (12. táblázat).

Ennek alapján kiszámítottam, hogy a vizsgált talajoknál a talajoldat foszfát-tartalma milyen %-os arányban oszlik meg a $H_2PO_4^-$ és HPO_4^{2-} ionok között. Ezt az összefüggést a 3. ábrán tünteti fel.

12. táblázat

Buehrer adatai a $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ionok %-os arányáról különböző pH-k mellett

pH	4	5	6	7	8	9
H_3PO_4 mólok	0,9	0,1	$8,10^{-3}$	$3,10^{-4}$	$4,10^{-6}$	$5,10^{-8}$
$H_2PO_4^-$ mólok	98,9	98	82	33	3	0,5
HPO_4^{2-} mólok	0,2	2	18	67	97	98,5
PO_4^{3-} mólok	$7,10^{-10}$	$7,10^{-8}$	$6,10^{-6}$	$2,10^{-4}$	$3,10^{-3}$	$4,10^{-2}$

A grafikonon az „e” jelzésű vonal a tompítóoldat nélkül talajban lévő HPO_4^{2-} és $H_2PO_4^-$ ionok megoszlását jelenti, a görbe vonal pedig a tompítóoldat hatására bekövetkező megoszlásbeli változásokat szemlélteti. A kezdeti egyensúlyi pH és a tompítóoldat hozzáadása után kialakult egyensúlyi pH hatására beálló változást a HPO_4^{2-} és $H_2PO_4^-$ %-os mennyiségében az „e” egyenes és a görbe által bezárt (kétyszer vonalkázott) terület tünteti fel. A grafikonokból az is kitűnik, hogy a foszfátion megkötése mindig a HPO_4^{2-} ionok %-os mennyiségének növekedésével, a foszfátionok oldódása annak csökkenésével jár együtt.

Összefoglalás

Jellegzetes hazai talajtípusok foszfátmegkötését és mobilizációját vizsgáltam 4—8 pH intervallumban és megállapítottam, hogy:

1. A különböző talajok foszfátmegkötő képessége különböző.
2. A foszfátmegkötés mértékét nem meszes talajokon jó megközelítéssel ki lehet számítani a foszfátmegkötés tényezőiből, a leiszapolható rész, a komplexonnal kioldható alumínium- és vas- és a hidrogénionkoncentráció értékeiből.
3. A leiszapolható rész, az alumínium és a vas pozitív irányba fejt ki hatását.
4. A hidrogénionkoncentráció negatív irányba fejt ki hatását.
5. Meszes talajoknál tekintetbe kell venni a $CaCO_3$ felületének foszfátmegkötő hatását.
6. A különböző talajtípusoknál nyert mérési adatokból a foszfátmegkötés és az azt befolyásoló tényezők közti összefüggésre egyenletet állítottunk fel, amelynek állandóit a legkisebb négyzetek módszerével kiszámíthatjuk.
7. Az állandók ismeretében az egyes talajok adataiból kiszámíthatjuk a vizsgált talajok mindegyikére, hogy az egyes tényezők milyen százalékos arányban vesznek részt a foszfátmegkötésben.

8. A foszfátionok kicsapódása, illetve oldódása, valamint az egyensúlyi pH érték között összefüggés van. Ezt az összefüggést felhasználhatjuk arra, hogy a vizsgált talajokra a foszfát oldódását, illetve kicsapódását jellemző görbét a pH függvényben megszerkesszük.

9. A legkisebb négyzetek módszerével a P_2O_5 oldódását, illetve kicsapódását jellemző görbe állandóit kiszámítjuk.

10. A talajok foszfátszolgáltató képességét jól jellemzi a legsavanyúbb és leglúgosabb tompítóoldattal egyensúlyban levő talajoldatok foszfáttartalmának különbségéből és a megfelelő egyensúlyi pH-k különbségéből számított hányados.

11. A hányados kifejezi, hogy a talaj pH-értékének egy egységgel való változása milyen mértékben változtatja meg a talajoldat foszfortartalmát.

12. Minél nagyobb egy talajnál a foszfátszolgáltató képességet kifejező hányados értéke, feltehető, hogy annál inkább várható a foszfortrágyázás hatása a szuperfoszfát alkalmazásakor.

13. A vizsgált erdősegi és mezősegi talajok főleg kaolinit típusú ásványt, a réti agyag és a réti szolonyec talajok montmorillonit típusú agyagásványt tartalmaznak, az agyagásványok nem jellegzetesek.

Érkezett: 1959. május 11.

Irodalom

- [1] *Adjerikin, G. P. & Tihova, P. E.*: Rol' mechaniceszkih frakcii v pogloscsenii foszfornoj kiszlotü pocsvami. Pocsvovedenije. (2) 156—160. 1952.
- [2] *Alinari, E., Ceconi, C. A. & Baccetti, E.*: Curve di solubilità del complesso fosfatico del suolo. Accademia dei Georgofili. Firenze. 1955.
- [3] *Amer, F., Bouldin, R. R., Black, C. A. & Duke, F. R.*: Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32} equilibration. Plant and Soil. 6. 391—408. 1955.
- [4] *Antipov—Karataev, I. N.*: Himija i fizika himija pocsvami SSSR. Pocsvovedenije. (11) 28—42. 1957.
- [5] *Aszkinázi, D. L.*: Foszfátni rezsim i izvesztkovanyije pocsv sz kiszloj reakcijej. Izd. Akad. Nauk SSSR. Moszkva. 1949.
- [6] *Ballenegger, R.*: Korszerű nézetek a foszfor szerepéről a talajban és a növények foszforral való ellátása terén. Agrokémia és Talajtan. 5. 375—384. 1956.
- [7] *Ballenegger, R.*: Talajvizsgálati módszertkönyv. Mezőgazdasági kiadó. Budapest. 1953.
- [8] *Bamann, E. & Myrbäck, K.*: Die Methoden der Fermentforschung. I. Thieme. Leipzig. 1941.
- [9] *Barbier, G.*: Introduction à l'étude des phosphates du sol. VI^e Congrès Internat. Sci. Sol. Vol. B. 387—402. Paris. 1956.
- [10] *Böszörményi, Z. & Cseh, E.*: Az anyagfelvétel kérdései. Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar. Budapest. 1958.
- [11] *Ceconi, C. A., Sadun, C. & Martinelli, M.*: Frazionamento e curve di solubilità del fosfato organico e inorganico del suolo. Accademia Economico—Agraria dei Georgofili. Firenze. 1958.
- [12] *Chang, S. C.*: Iron phosphate solubility product and the discrete chemical forms of inorganic phosphorus in soils. Diss. Univ. Wisconsin. Madison. 1957.
- [13] *Clark, I. S. & Peech, M.*: Solubility criteria for the existence of calcium and aluminium phosphates in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19. 171—174. 1955.
- [14] *Cole, C. V. & Jackson, M. L.*: Colloidal dihydroxidihydrogenphosphates of iron and aluminium with crystalline character established by electron and X-ray diffraction. J. Phys. Colloid Chem. 54. 128—142. 1950.
- [15] *Cole, C. V. & Jackson, M. L.*: Solubility equilibrium constant of dihydroxy aluminium dihydrogen phosphate relating to a mechanism of phosphate fixation in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15. 84—89. 1950.
- [16] *Dean, L. A.*: Fixation of soil phosphorus. Advances in Agronomy. 1. 391—411. 1949.
- [17] *Dean, L. A.*: Applications of radioisotopes to the study of soils and fertilizers. A review. Paper 194. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva. 1956.
- [18] *Demolon, A. & Bastisse, E. M.*: Contribution à l'étude de la mécanique des anions dans le sol. Ann. Agron. 4. 53—76. 1934.
- [19] *Demolon, A.*: Croissance des végétaux cultivés. Principes d'Agronomie. II. Dumod. Paris. 1950.

- [20] *Demolon, A. & Boischot, P.*: Réaction des sols à l'apport des phosphates solubles. Doses isodynamiques. C. R. Acad. Sci. 235, 509—512. 1951.
- [21] *Demolon, A., Boischot, P. & Lajon, J.*: Sur le pouvoir de fixation des sols pour l'ion PO_4H_2^- . C. R. Acad. Sci. 234. 1820—1823. 1952.
- [22] *Demolon, A., Boischot, P. & Lajon, J.*: Réaction des divers sols à l'apport des engrais phosphates solubles, son importance dans l'établissement des fumures. Ann. Agron. 3. 291—330. 1953.
- [23] *Demolon, A.*: Dynamique du sol. Dunod. Paris. 1952.
- [24] *Deuel, H. & Hostettler, F.*: Hundert Jahre Ionenaustausch. Experientia. 6. 445—456. 1950.
- [25] *Di Gléria, J. & Telegdy Kováts, L.*: Tanulmány a talajfoszfor oldhatóságáról. Mezőgazd. Kut. 10. 36—48. 1937.
- [26] *Di Gléria, J., Klimes Szmik, A. & Dvoracek, M.*: Talajfizika és talajkolloidika. Akadémiai kiadó. Budapest. 1957.
- [27] *Ellis Roscoe, J. R. & Truog, E.*: Phosphate fixation by montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19. 451—454. 1955.
- [28] *Fábry Gy-né*: A foszforsav leköthetése a talajban. Agrokémia és Talajtan. 1. 25—50. 1952.
- [29] *Fekete, Z.*: Talajtan és trágyázás. Mezőgazd. kiadó. Budapest. 1957.
- [30] *Finály, I.*: Szerves és szervetlen kötésű foszforfrakciók a talajban. Agrokémia és Talajtan. 2. 81—96. 1953.
- [31] *Flowers, I. L.*: A consideration of mechanism of phosphate fixation and the characterization of phosphate fixing capacity of soils. Diss. Ohio State University. 1957.
- [32] *Frenyó, V.*: Növényélettan. Mezőgazdasági kiadó. Budapest. 1959.
- [33] *Fried, M. & Dean, L. A.*: Phosphate retention by iron and aluminium in cation exchange systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19. 143—147. 1955.
- [34] *Gedroiz, K. K.*: Der adsorbierende Bodenkomplex und die adsorbierten Bodenkationen als Grundlage der genetischen Bodenklassifikationen. Steinkopff. Dresden. 1929.
- [35] *Gedroiz, K. K.*: Die Lehre vom Adsorptionsvermögen der Böden. Steinkopff. Dresden. 1931.
- [36] *Gieseking, J. E.*: The clay minerals in soils. Advances in Agronomy. 1. 159—204. 1949.
- [37] *Gorbunov, N. J.*: Pocsvennije kolloidi. Izd. Akad. Nauk. SSSR. Moszkva. 1957.
- [38] *Goring, C. A. I.*: Biological transformations of phosphorus in soil. Plant and Soil. 6. 17—44. 1955.
- [39] *Griessbach, R.*: Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Akad. Verl. Berlin. 1957.
- [40] *Hemwall, J. B.*: The role of soil, clay minerals in phosphorus fixation. Soil Sci. 83. 101—108. 1957.
- [41] *Hemwall, J. B.*: The fixation of phosphorus by soils. Advances in Agronomy. 9. 95—112. 1957.
- [42] *Ivanov, Sz. N.*: Izotópsere alkalmazása a talajok anionelnyelési mechanizmusának tanulmányozásában. Pocsvedenije (7) 44—58. 1955.
- [43] *Islam, M. A.*: Role of solide phase in phosphorus nutrition of plants as revealed by radioactive indicator. Soil Sci. 81. 439—442. 1956.
- [44] *Jasmund, K.*: Die silikatischen Tonminerale. Verl. Chemie. Weinheim. 1951.
- [45] *Kittrick, J. A. & Jackson, M. L.*: Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron-microscope observations on the reaction mechanism. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19. 292—295. 1955.
- [46] *Kittrick, J. A. & Jackson, M. L.*: Elektronmicroscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. J. Soil Sci. 7. 81—89. 1956.
- [47] *Laatsch, W.*: Dynamik der mitteleuropäischen Mineralböden. 4. Aufl. Steinkopff. Dresden. 1957.
- [48] *Lindsay Willard, L.*: Role of aluminium in the fixation of phosphate by soils. Cornell Univ. Ithaca. Diss. 1957.
- [49] *Marschall, G. E.*: The colloidal properties of the clays as related to their crystal structure. J. Phys. Chem. 41. 935—942. 1937.
- [50] *Marshall, G. E.*: The colloid chemistry of the silicate minerals. Acad. Press. New York. 1949.
- [51] *Máté, F., Molnár, F. & Kende, J.*: A talaj $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ felvételének kinetikájához. Agrokémia és Talajtan. 6. 111—122. 1957.
- [52] *Mattigly, G. E. G.*: The use of the isotope P^{32} in recent work on soil and fertilizer phosphorus. Soils and Fertilizers. 20. 59—68. 1957.
- [53] *Mezőgazdák talajismereti és trágyázási útmutatója*. Szerkesztette di Gléria János. Mezőgazd. kiadó. Budapest. 1958.
- [54] *Meyer, K. A. & Mark, A.*: Makromolekulare Chemie. Akad. Verl. Leipzig. 1953.
- [55] *Midgley, A. R.*: Phosphate fixation in soils. A critical review. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 5. 24—30. 1940.

- [56] *Pierre, W. H.*: The phosphorus cycle and soil fertility. *J. Amer. Soc. Agron.* 40. 1—14. 1948.
- [57] *Overstreet, R. & Dean, L. A.*: The availability of soil anions. *Mineral Nutrition of Plants. Univ. Wisconsin.* 79—105. 1953.
- [58] *Rathje, W.*: Zur Kenntnis der Phosphate. VI. Das Phosphatgleichgewicht im Boden. *Bodenkunde u. Pfl. Ernähr.* 28. 129—159. 1942.
- [59] *Ratner, E. I.*: A növények táplálkozása és a trágyázás. *Mezőgazd. kiadó.* Budapest. 1958.
- [60] *Russell, E. W.*: *Soil Conditions and Plant Growth.* 8. Ed. Longmans & Green. New York. 1950.
- [61] *Schachtschabel, P.*: Untersuchungen über die Sorption der Tonminerale und organischen Bodenkolloide und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption im Boden. *Koll. Beihefte* 51. 199—276. 1940.
- [62] *Schachtschabel, P.*: Aufbau und kolloidchemischen Eigenschaften der Tonminerale. *Z. Pfl. Ernähr. Düng.* 56. 227—238. 1952.
- [63] *Scheffer, F. & Welte, R.*: *Pflanzenernährung. Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. Teil II.* Enke. Stuttgart. 1955.
- [64] *Scheffer, F. & Schachtschabel, P.*: *Bodenkunde. I.* Enke. Stuttgart. 1956.
- [65] *Schoen, U.*: Die Bildung von Anionen, besonders von Phosphat-Ionen an Tonen — eine Übersicht. *Z. Pfl. Ernähr. Düng.* 60. 31—54. 1953.
- [66] *Stefanovits, P.*: A talajok szabad alumínium- és vastartalmának meghatározása komplexonnal. *Agrokémia és Talajtan.* 6. 129—136. 1955.
- [67] *Stefanovits, P.*: *Magyarország talajai.* Akadémiai kiadó. Budapest. 1956.
- [68] *Stephenson, R. E. & Chapman, H. D.*: Phosphate penetration in field soils. *J. Amer. Soc. Agron.* 23. 759—770. 1931.
- [69] *Szerdobolszki, I. P.*: O rasztvorimoszti nekotorih foszfatov pocsvü i o reakcijah annionnogo obmena. *Primenenie izotopov pri agrohimičeszkih i pocsvennih isszledovannija.* OMgK ford. 12 234. sz. 1955.
- [70] *Tjulin, A. F. & Malomahova, T. A.*: O kolloidnohimičeszkom pogloszenii foszfornoj kiszlotü pocsvami i glinisztümi mineralni. *Pocsvovedenije* (6) 514—527. 1952.
- [71] *Ulrich, B. & Benzler, J. H.*: Der organisch gebundene Phosphor im Boden. Eine Litteraturübersicht. *Z. Pfl. Ernähr. Düng.* 70. 220—249. 1955.
- [72] *Way, J. T.*: On the power of soils to absorb manure. *J. Roy. Agric. Soc. England.* 11. 313—379. 1850.
- [73] *Wey, R.*: Étude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles: montmorillonite et kaolinite. *Ann. Agron.* 8. 1—68. 1956.
- [74] *Wild, A.*: The retention of phosphate by soil. A review. *J. Soil Sci.* 1. 221—239. 1950.
- [75] *Wild, A.*: The concentration of phosphate in the soil solutions. *Trans. Vth Internat. Congr. Soil Sci.* 2. 500—504. 1954.
- [76] *Zamjatyina, V. B.*: Az izotópos reakció alkalmazása a talaj foszforának tanulmányozásában. *Pocsvovedenije* (10) 23. 1954.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ И МОБИЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ НА ВЕНГЕРСКИХ ПОЧВЕННЫХ ТИПАХ

А. Хас

Кафедра Почвоведения Аграрного Университета, Гэдэллэ

Резюме

Автор исследовал адсорбцию и мобилизацию фосфатов в характерных венгерских почвенных типах в интервале рН 4—8, в ходе этого было установлено:

1. Различные почвы обладают различной способностью к адсорбции фосфатов.
2. На бескарбонатных почвах можно вычислить степень адсорбции фосфатов довольно точно, исходя из таких факторов адсорбции фосфатов, как количество физической глины, содержание алюминия и железа, растворимого в комплексоне, концентрация водородных ионов.
3. Физическая глина, алюминий и железо увеличивают адсорбцию.
4. Концентрация водорода снижает адсорбцию.
5. На карбонатных почвах необходимо еще иметь в виду, что фосфор адсорбируется также и на поверхностях частичек CaCO_3 .
6. Исходя из данных, полученных у различных почвенных типов, было получено уравнение для характеристики связи между адсорбцией фосфатов и факторами, влияющими на нее. Постоянные члены уравнения были вычислены методом наименьших квадратов.

7. Зная эти постоянные, можем вычислить из данных анализа разных почв, процент участия отдельных факторов в адсорбции фосфатов.

8. Имеется связь между осаждением или растворением фосфат-ионов и равновесным показателем рН. Исходя из такой зависимости можно начертить кривые растворения или осаждения фосфатов в зависимости от величины рН.

9. Методом наименьших квадратов можно вычислить константы кривых характеризующих растворение или осаждение P_2O_5 .

10. Способность почв к мобилизации фосфатов характеризуется частным, полученным путем деления разницы между содержанием фосфатов в равновесном почвенном растворе при добавлении самого кислого и самого щелочного буферного раствора, на разницу между соответствующими равновесными показателями рН.

11. Это частное выражает изменение содержания фосфатов в почвенном растворе при изменении рН почвы на одну единицу.

12. Чем выше величина такого частного, характеризующая способность почвы к мобилизации фосфатов, тем выше будет и эффект от применения суперфосфата.

13. Изученные лесные и черноземные почвы содержат главным образом глинистый минерал каолин, а в луговых глинистых и луговых солонцеватых почвах был найден монтмориллонит. Эти глинистые минералы не были характерными.

Рис. 1. Факторы влияющие на адсорбцию фосфатов на различных почвах. 1. Буда-кеси. 2. Комполт. 3. Мартонавшар. 4. Мезэхедеш. 5. Визешфаш. 6. Дьома. 7. Бешеньсэг. 8. Эрсентмиклош. 9. Ашваньфаро.

Рис. 2. Связь между рН буферной смеси и содержанием фосфора в растворе у различных почв. Нумерацию почв см. у рис. 1.

Рис. 3. Соотношение ионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{--} в растворе изученных почв при различных рН.

Таблица 1. Данные химического анализа изученных почв. (1) Номер и место взятия почвенных образцов. (2) Гидролитическая кислотность. (3) Карбонаты кальция в % (4) Гумус по Тюрину в %.

Таблица 2. Данные физического анализа изученных почв. (1) Образец почвы. (2) Число связности по Арань. (3) Гигроскопичность. (4) Влажность в %. (5) Капиллярное поднятие воды от 2 до 100 часов и за очень длительное время. (6) Удельный вес.

Таблица 3. Механический состав изученных почв. (1) Почва. (2) Количество различных частичек в % от сухой почвы. (3) Количество физической глины в %.

Таблица 4. Количество алюминия и железа растворимого в комплексоне.

Таблица 5. Количество адсорбированных фосфатов на 100 гр. почвы. (1) Образец почвы. (2) Равновесный рН. (3) Концентрация ионов водорода. (4) Количество адсорбированных фосфатов, на 100 гр. почвы.

Таблица 6. Влияние отдельных факторов на адсорбцию фосфатов. (1) Образец почвы. (2) Физическая глина в %. (3) Количество алюминия и железа в м-экв. растворимого в комплексоне. (4) Концентрация водородных ионов в почве.

Таблица 7. Связь между вычисленным и определенным количеством адсорбированных почвой P_2O_5 . (1) Образец почвы. (2) Вычисленное и определенное количество адсорбированного P_2O_5 на 100 гр. почвы. (3) Разница. (4) Отклонение в %.

Таблица 8. Данные определений у почв обработанных буферными смесями.

Таблица 9. Связь между определенными и вычисленными показателями рН.

Таблица 10. Константы уровней, характеризующие адсорбцию и растворение.

Таблица 11. Способность почв к мобилизации фосфатов.

Таблица 12. Данные Вуегер по распределению ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} , PO_4^{---} в % при различных рН.

Untersuchungen über Bindung und Mobilisation des Phosphates bei verschiedenen Bodentypen Ungarns

A. HAAS

Agraruniversität, Lehrstuhl für Bodenkunde, Gödöllő (Ungarn)

Zusammenfassung

Untersuchungen über die Phosphatbindung und Mobilisation in charakteristischen ungarischen Bodentypen, bei 4—8 pH-Intervallum, haben nachstehende Feststellungen ergeben:

1. Das Phosphatbindevermögen der einzelnen Bodentypen ist unterschiedlich.
2. Die Höhe der Phosphatbindung kann in kalkarmen Böden mit guter Nahrung aus den

Faktoren der Phosphatbindung, d. h. dem verschlammbareren Anteil, aus den Werten des mit Komplexon auslöslichen Aluminiums, Eisens und der Wasserstoff-Ion-Konzentration errechnet werden.

3. Der verschlammbare Teil, Aluminium und Eisen üben einen positiven Einfluss aus.
4. Die Wasserstoff-Ionkonzentration wirkt sich in negativer Richtung aus.
5. Bei kalkhaltigen Böden ist die phosphatbindende Wirkung der CaCO_3 Oberfläche zu berücksichtigen.
6. Aus den bei den verschiedenen Bodentypen erhaltenen Messwerten wurde für den Zusammenhang zwischen der Phosphatbindung und ihrer beeinflussenden Faktoren eine Formel aufgestellt, deren Konstanten mit der Methode der kleinsten Quadrate errechnet werden können.
7. In Kenntnis dieser Konstanten kann aus den Daten einzelner Böden für die Gesamtheit der geprüften Böden errechnet werden, in welchem prozentuellen Verhältnis die einzelnen Faktoren an der Phosphatbindung teilnehmen.
8. Zwischen der Ausfällung bzw. Lösung der Phosphat-Ione und dem pH-Gleichgewichtswert besteht eine Korrelation. Diese Korrelation bietet die Möglichkeit, die charakteristischen Kurven der Phosphat-Lösung, bzw. Ausfällung in den einzelnen Prüfböden in Funktion des pH-Wertes zu konstruieren.
9. Für die charakteristische Kurve der P_2O_5 Lösung, bzw. Ausfällung werden die Konstanten mit der Methode der kleinsten Quadrate errechnet.

10. Die Phosphatversorgungskraft der Böden gelangt ganz charakteristisch in dem Quotienten zum Ausdruck, der aus dem Unterschied im Phosphatgehalt der mit extrem-sauren und alkalischen Pufferlösungen ausbalancierten Bodenlösungen und der Differenz der entsprechenden pH-Gleichgewichtswerte errechnet wird.

11. Aus dem Quotienten ist es zu entnehmen, zu welchem Grad die Abänderung des Boden-pH-Wertes mit einer Einheit den Phosphatgehalt der Bodenlösung verändert.

12. Je höheren Wert der die Phosphatversorgungskraft des Bodens anzeigende Quotient zeigt, umso berechtigter ist eine Phosphorwirkung der Superphosphat-Düngung vorauszusetzen.

13. Die geprüften Wald- und Wiesenboden-Typen enthalten vorwiegend Minerale der Kaolinit-Type, die Wiesen- und Wiesen-Solonetzböden montmorillonitartige Tonminerale, doch sind die Tonminerale nicht als charakteristisch zu betrachten.

Abb. 1. Die Phosphatbindung beeinflussende Faktoren bei den einzelnen Bodentypen. 1—9: Herkunftsort der Bodenproben.

Abb. 2. Der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Pufferlösungen und dem Phosphorgehalt bei den verschiedenen Bodentypen. Herkunftsort der Bodenproben wie in Abb. 1.

Abb. 3. Das Verhältnis der H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} Ione in den Lösungen der einzelnen Prüfböden, bei unterschiedlichen pH-Werten.

Tabelle 1. Daten des Reaktionszustandes der Prüfböden. (1) Reihenummer und Herkunftsort der Bodenprobe. (2) Hydrolytische Azidität. (3) Kohlensauerer Kalk %. (4) Humus-%, nach Tjurin.

Tabelle 2. Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Prüfböden. (1) Bodenprobe. (2) Arany-sche Bindigkeitsziffer. (3) Hygroskopizität. (4) Feuchtigkeits-%. (5) Kapillarer Wasserhub in 2—100 Stunden und unbegrenzt. (6) Spezifisches Gewicht.

Tabelle 3. Mechanische Zusammensetzung der Prüfböden. (1) Boden. (2) Krümelgrößen-Durchmesser in mm, im % des trockenen Bodens ausgedrückt. (3) Verschlammbarer Anteil, %.

Tabelle 4. Der mit Komplexon lösliche Aluminium- und Eisengehalt der geprüften Böden.

Tabelle 5. Die in 100 g Boden gebundene Phosphatmenge. (1) Bodenprobe. (2) GleichgewichtspH. (3) Wasserstoff-Ion Konzentration. (4) Die in 100 g Boden gebundene Phosphatmenge (P_2O_5 mg/y).

Tabelle 6. Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Phosphatbindung. (1) Bodenprobe. (2) Verschlammbarer Bodenanteil, in %. (3) Aus 100 g Boden mit Komplexon löslicher Al- und Fe-G. w., mg. (4) Die Wasserstoff-Ion Konzentration des Bodens.

Tabella 7. Korrelation zwischen den gemessenen und errechneten Werten des im Boden gebundenen Phosphorpentoxides. (1) Bodenprobe. (2) in 100 g Boden gebundenes P_2O_5 in mg, gemessen und errechnet. (3) Differenz. (4) Abweichung in %.

Tabelle 8. Messdaten der mit Pufferlösung behandelten Bodenproben.

Tabella 9. Korrelation zwischen dem gemessenen und errechneten pH-Werten.

Tabelle 10. Konstanten der für die Bindung und Lösung bezeichnenden Gleichung.

Tabelle 11. Phosphatversorgungskraft der Boden.

Tabelle 12. Angaben von Buehrer über das prozentuelle Verhältnis der H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} Ione bei unterschiedlichen pH-Werten.