

Néhány talaj szervesanyaghoz kötött molibdéntartalmának vizsgálata

KERESZTÉNY BÉLA és NAGY LEHEL ISTVÁN

Mezőgazdasági Akadémia, Kémia-Talajtan Tanszék,
Mosonmagyaróvár

A talajban található molibdén szervesen és szervetlenül egyaránt előfordulhat. A talajt alkotó alapkőzetek tartalmazhatnak kis mennyiségben molibdéntartalmú ásványokat. Ilyen ismertebb ásványok: a molibdenit, a molibdit, wulfenit stb., melyek leírását az ásványtani tankönyvek [7] részletesen tartalmazzák. A Min és Joham [2] a talajban bizonyos dinamikus egyensúlyt tételeznek fel a vízoldható molibdenátok, továbbá a nehezen oldódó molibdén trioxid és molibdén hemipentoxid között, melyet a redox folyamatok befolyásolnak. Eddig csak következtetni tudtunk arra, hogy a talajban szervesanyaghoz kötve is található molibdén. Ezt valószínűvé tette Spengler és Gänshelm [9] az a megállapítása, hogy a molibdén sok szerves vegyülettel, így többek között több-bázisú savakkal, tanninnal és aminokkal képes komplex vegyületet alkotni. Almásy és Szalay [1] kimutatták, hogy hazai kőszeneinkben jelentős mennyiségű molibdén található és az a szene nagyobb szervesanyag-tartalmú részében dúsul fel. Ezenkívül kimutatták, hogy a humuszhoz hasonló tulajdonságú szerves vegyületek a molibdén vegyületeket képesek magukba gyűjteni. Györi [4] hazai talajokon végzett vizsgálatokkal kimutatta, hogy a vizsgált láptalaj több tízszer annyi molibdént tartalmazott, mint a többi kisebb szervesanyag-tartalmú talajok. Ez a megállapítás is arról tanúskodik (egyéb külföldi adatok mellett), hogy a talaj szervesanyagában a molibdén feldúsulhat. Egyikünk [5] vizsgálataiból kitűnt, hogy a talajokat előzetesen sósavval mérszelenítve, majd azokat lúgos anyaggal kivonva a kivonatok molibdéntartalma jelentősen megnőtt a tisztán lúgos kivonatokhoz képest. Mivel ilyen körülmények között nagy mennyiségű fulvosav és huminsav is oldatba kerül, kézenfekvőnek látszik a feltevés, hogy a nagyobb mennyiségű molibdén a szervesanyaggal együtt oldódik ki.

Mivel a talajok szervesanyaghoz kötött molibdéntartalmáról eddig még nem állt rendelkezésünkre számszerű érték, megvizsgáltuk, hogy mennyi molibdén van kötve különböző típusú talajok szervesanyagához.

A felhasznált anyag és módszerek

Vizsgálatainkhoz ugyanazokat az észak-dunántúli talajmintákat használtuk fel, melyek a már említett [5] doktori értekezésben már szerepeltek, mivel e talajok összes molibdéntartalma már ismert volt. A vizsgálandó talajokhoz még két altalajt is csatoltunk, olyan mélységből, ahol a szervesanyag-tartalom

már csak elenyészően kis mennyiségű volt. Ezek közül a 9. a vizsgált rozsdabarna erdőtalaj altalaja, a 10. pedig a vizsgált mezőségi talaj altalaja.

A vizsgált talajok főbb alapvizsgálati adatait az 1. táblázat tartalmazza. A vizsgálatokat a Talajvizsgálati Módszerkönyv [3] szerint végeztük.

A talajok összes molibdéntartalmának meghatározását a Purvis és Peterson [8] által közölt módszerrel végeztük. A molibdénmeghatározáso-

1. táblázat

A talajminták alapvizsgálati adatai

Sorszám	Típus	Mélység cm	Arany- féle kötött- ségi szám	Szerves- anyag %	pH		CaCO ₃ %	y ₁
					H ₂ O	nKCl		
1.	Rozsdabarna erdőtalaj Szere- cseny	0—20	28	1,18	6,6	6,4	—	3,3
2.	Barna erdőtalaj Táplánszent- kereszt	0—20	46	3,50	6,1	5,0	—	7,4
3.	Rábaöntés Csöngye	0—20	43	1,73	6,2	5,5	—	6,4
4.	Réti agyag (semleges) Moson- magyaróvár	0—20	56	4,91	7,2	6,6	—	2,3
5.	Dunaöntés, Mosonmagyaróvár ..	0—20	57	5,12	7,6	7,1	15,3	—
6.	Fiatl dunaöntés Mosonmagyar- óvár	0—20	46	5,02	7,5	6,8	23,5	—
7.	Mezőségi vályog Máriahegy	0—20	42	3,64	7,6	7,0	1,3	—
8.	Réti agyag (meszes) Horvát- kimle	0—20	53	6,62	7,6	7,0	5,5	—
9.	Rozsdabarna erdőtalaj Szere- cseny	80—120	32	0,31	8,1	7,5	20,9	—
10.	Mezőségi vályog Máriahegy	85—110	42	0,57	8,4	7,7	40,9	—

kat kolorimetriásan rodanid komplex alakjában végeztük a Keresztény és Márton [6] által módosított formában. Az első táblázatban szereplő szervesanyag-tartalmakat és a második táblázatban szereplő széntartalmakat a Talajvizsgálati Módszerkönyvben leírt égetéses eljárással határoztuk meg.

Legnagyobb analitikai problémát a szervesanyaghoz kötött molibdén mennyiségének meghatározása okozta. Ezt úgy végeztük, hogy az egyes talajokat kénsav közegben káliumpermanganáttal oxidáltuk olyan módon, ahogy az a káliumpermanganátos szervesanyag-tartalom meghatározásnál szokásos. Az eljárástól csak annyiban térünk el, hogy kis szervesanyag-tartalmú talajoknál 1 g helyett 2, esetleg 4 grammot is mértünk be és a káliumpermanganátot normáloldat formájában feleslegben alkalmaztuk. Miután a talajok szervesanyag-tartalmát így módon oxidáltuk, a felesleges káliumpermanganát és barnakő-tartalmat oxálsavval a már régebben közölt [6] módon eltávolítottuk, szűr-tünk és a szűrletből kolorimetriásan rodanid komplex formájában meghatároztuk a molibdén mennyiségét. Az így kimutatott molibdén azonban nemcsak az eloxidált szervesanyagból származhatott, hanem a talajhoz adott 50%-os kénsav is kioldhatott belőle bizonyos mennyiséget, továbbá elképzelhető, hogy az igen nagy mennyiségben adott káliumpermanganát is tartalmazhatott szennyezésre alkalmas molibdént. E hibák kiküszöbölése céljából vakértékeket készítettünk oly módon, hogy a vizsgálandó talajokat először csak a megfelelő mennyiségű 50%-os kénsavval forraltuk ugyanannyi ideig (20 percig) mint az

oxidált talajokat, majd szűrés után a szűrlethez ugyanolyan mennyiségű normál káliumpermanganátot adtunk, mint az oxidálásra szánt talajhoz, és forraltuk. Ezek az oldatok tehát jól felhasználhatók voltak vakértékeként. Egyszerűség kedvéért és a pontosság növelése céljából azonban nem vontuk ki ezeket a vakértékeket a kapott szerveskötésű molibdén tartalmakból, hanem mindjárt a vak oldatokból készítettük a standard oldatokat és így a standard görbéről leolvastott értékek közvetlenül a tiszta szervesanyaghoz kötött molibdén mennyiségét adták.

A meghatározott szerveskötésű molibdéntartalmak 3–4 párhuzamos meghatározás átlagát, a széntartalom értékek pedig általában 3 meghatározás átlagát képviselik. A két altalajnál azonban 5, illetve 6 párhuzamos vizsgálatot végeztünk, mivel azok igen nagy mérsz tartalma és igen csekély szervesanyag-tartalma a meghatározást rendkívüli módon megnehezítette.

A kísérleti eredmények és azok értékelése

A kapott vizsgálati értékeket a 2. táblázat tartalmazza. A szerveskötésű molibdéntartalmak hibaszórása 0,01–0,04 gamma/gramm között mozgott, a széntartalmaké pedig 0,01 és 0,11% között. Az adatokból kitűnik, hogy a talaj molibdéntartalmának jelentős (36–100%-ig terjedő) része szerves kötésben van (a 102%-os érték nyilván vizsgálati hiba). Különösen érdekes az, hogy a 7. és 8. sz. talajokban az egész molibdéntartalom szerves vegyületekhez kötött állapotban fordul elő.

2. táblázat

A talajminták vizsgálati adatai

Sorszám	(1) Típus	(2) Mélység cm	(3) Összes Mo gamma/ g	(4) Szervesanyaghoz kötött Mo		(5) C-tar- talom %	(6) C/Mo (szerves- kötésű) 10 ⁴
				gamma/ g	az összes Mo %-ában		
1.	Rozsdabarna erdőtalaj Szerecseny	0—20	0,43	0,25	58	0,68	2,72
2.	Barna erdőtalaj Táplánszentkereszt	0—20	1,13	0,41	36	2,03	4,95
3.	Rábaöntés Csónge	0—20	0,45	0,26	58	1,00	3,85
4.	Réti agyag (semleges) Moson- magyaróvár	0—20	1,36	0,62	46	2,85	4,60
5.	Dunaöntés Mosonmagyaróvár	0—20	0,83	0,67	80	2,97	4,43
6.	Fiatal dunaöntés Mosonmagyaróvár	0—20	0,72	0,35	49	2,91	8,31
7.	Mezőségi vályog Márialiget	0—20	0,47	0,48	102	2,11	4,40
8.	Réti agyag (meszes) Horvátkimle	0—20	0,83	0,80	97	3,84	4,80
9.	Rozsdabarna erdőtalaj Szerecseny	80—120	—	0,05	—	0,18	3,60
10.	Mezőségi vályog Márialiget	85—110	—	0,06	—	0,33	5,50
	Átlagérték	—	—	—	—	—	4,72
	Átlagérték a 6. talaj nélkül	—	—	—	—	—	4,32

A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy szoros összefüggés van a vizsgált talajok szervesanyag-tartalma és szervesanyaghoz kötött molibdéntartalma között. Az összefüggést a $P = 1\%$ szinten szignifikáns 0,931 értékű korrelációs együttható jelzi A megfelelő regressziós egyenlet:

$$\text{Szerves } Mo \text{ (gamma/g)} = 0,1832 \text{ C}\% + 0,045.$$

Az egyenletben Mo a molibdéntartalmat, C pedig a talaj széntartalmát jelenti.

Az összefüggés annyira szoros és az összefüggést kifejező regressziós egyenlet annyira közel halad a koordináta rendszer kezdőpontjához, hogy feltételezhető az állandó szervesanyag: szerveskötésű molibdén arány. Ezeket az arányszámokat megtalálhatjuk a 2. táblázat utolsó oszlopában. Az értékek legnagyobb része 2,72 és 5,50 közé esik, átlagértékük pedig: 4,72. Mindez azt mutatja, hogy legalábbis a vizsgált talajok esetében olyanféle többé-kevésbé állandó C/Mo -arány uralkodik, mint ahogy az a talajok C/N -arányában kimutatható, ha Mo -n a szervesanyaghoz kötött molibdéntartalmat értjük. Mindez tehát azt mutatja, hogy a talaj szervesanyaga egységnyi súlyra vonatkoztatva nagyjából azonos mennyiségű molibdént tartalmaz függetlenül attól, hogy réti-, mezősi- vagy pedig erdőtalaj humuszáról van szó és függetlenül a talajok összes molibdén készletétől. Hiszen a vizsgált talajok között mind a három talajtípus szerepel és a 4. számú talajnál viszonylag nagy mennyiségű szerveskötésű molibdén is található.

Külön meg kell emlékeznünk a 6. sorszámú dunaöntés talajról. Az itt kapott szerveskötésű molibdén értékek ugyanis lényegesen eltérnek a tárgyalt összefüggéstől, mint azt az igen nagy C/Mo -arány szemlélteti. Ennek az eltérésnek a fennállását statisztikai számításokkal is lehet igazolni. Ha ugyanis a közölt regressziós egyenlet segítségével kiszámítjuk a talaj széntartalmából a szerveskötésű molibdén mennyiségét, és megállapítjuk a számított és valódi értékek közötti eltéréseket, azok eloszlása matematikailag megvizsgálható. A 6. fiatal dunaöntés talajnál a Dixon-féle r -értéket a S v á b [10] által közölt módon kiszámítva 0,581 értéket kapunk, amely a 2%-os szinten szignifikáns. Matematikailag is igazolható tehát a 6. talajnak a többitől eltérő viselkedése. Az ezen adat kihagyásával a talaj C -tartalma és szerveskötésű Mo -tartalma között meghatározott korrelációs együttható értéke 0,990.

A jelenség magyarázatára a következő hipotézis szolgálhat. A 6. talaj a Duna közvetlen közeléből származó fiatal öntéstalaj. Valószínű, hogy itt még nem volt idő arra, hogy a talajban helyreálljon a dinamikus egyensúly a szervesanyag-tartalom és a szerveskötésű molibdén között. Így a szerveskötésű Mo -tartalomnak vizsgálata a talajok kialakulási korára is támpontot adhat.

Mivel a C/Mo -arányok csak közelítőleg állandóknak mutatkoztak, érdemes felvetni a kérdést, nem mutat-e ez az arány összefüggést a talaj egyéb tulajdonságaival. Korrelációs számítások igazolták, hogy ha eltekintünk a már említett fiatal dunaöntés talajtól a többi kilenc talaj C/Mo értéke összefüggést mutat azok Arany-féle kötöttségi számával, melyet +0,644 értékű korrelációs együttható bizonyít. A korrelációs együttható az 5%-os fokon szignifikáns.

A meghatározásokkal kapcsolatban a következő probléma merülhet fel. A m i n és J o h a m [2] vizsgálataik alapján feltételezték, hogy a talajban levő nehezen oldódó molibdén oxidokat molibdenátokká oxidálva azok oldhatósága megnövekedik. Olyan adatokat is közöltek, hogy talajt hidrogénperoxiddal kezelve, annak könnyen oldható molibdéntartalma megnövekedett. Ennek okát az említett oxidációval magyarázták. Felmerülhet tehát az a probléma, hogy saját vizsgálatainknál a meghatározott molibdén mennyisége esetleg nem az oxidált szervesanyagól származik, hanem molibdenoxidok oxidációja következtében vált oldhatóbbá. Ezt a hipotézist azonban megcáfolja az a tény, hogy az oxidálással kapott molibdén értékek rendkívül szoros összefüggést mutattak a talajok szervesanyag-tartalmával. Valószínűbb tehát, hogy Amin és Joham a H_2O_2 -vel a talaj szervesanyagát oxidálták, nem pedig a Mo oxidokat és ezért kapták a nagyobb, könnyen oldódó Mo tartalmakat.

Összefoglalás

Nyolc jellemző észak-dunántúli feltalaj és két altalaj szervesanyaghoz kötött molibdéntartalmát vizsgáltuk a talajok szervesanyag-tartalmának függvényében. A meghatározott értékek az alábbi következtetésekre vezettek.

1. A vizsgált talajok szerveskötésű *Mo* tartalma az összes *Mo* tartalomnak legalább 36%-a, sőt két nagyobb szervesanyag-tartalmú talajnál 100%.

2. A talajok szervesanyaghoz kötött *Mo* tartalma egyenes vonalú összefüggésben van égetéses módszerrel meghatározott széntartalmukkal.

3. A *C/Mo*-arány közelítőleg állandó értékűnek mutatkozott, ha *Mo* a szerveskötésű molibdéntartalmat jelenti gamma/g-ban kifejezve, *C* pedig a talaj széntartalmát százalékban kifejezve. Az arány átlagos értéke: $4,32 \cdot 10^4$.

4. A fiatal dunaöntés talaj a vizsgált többi kilenc talajtól eltérően viselkedett, mert a *C/Mo* aránya kiugró értéket adott. Ennek magyarázata esetleg a szóban forgó talaj fiatal kora lehet, mely nem adott időt a szervesanyag és a molibdénvegyületek közötti egyensúly bekövetkezéséhez.

5. A vizsgált talajok *C/Mo* aránya — a fiatal dunaöntés kivételével — összefüggést mutatott azok Arany-féle kötöttségi számával. Minél lazább a talaj, annál kisebb ez az arány, minél kötöttebb, annál nagyobb.

Érkezett: 1960. április 10.

Irodalom

- [1] *Almássy, Gy. & Szalay, S.*: Analitikai vizsgálatok hazai kőszenek vanádium- és molibdéntartalmára vonatkozólag. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **3**. 39—44. 1956.
- [2] *Amin, J. V. & Joham, H. E.*: A molybdenum cycle in the soil. Soil Sci. **35**. 156—160. 1958.
- [3] *Ballenegger, R.*: Talajvizsgáló Műszerekönyv. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1953.
- [4] *Györi, D.*: Néhány talajtípus mikroelemkészlete. Agrokémia és Talajtan. **7**. 97—108. 1958.
- [5] *Keresztény, B.*: Néhány északdunántúli talaj molibdéntartalmának és molibdénabszorpciójának vizsgálata. Mezőgazdaságtudományi doktori értekezés. 1958.
- [6] *Keresztény, B. & Márton, L.*: Sorozatvizsgálatokra alkalmas módszer a talaj könnyen oldható molibdéntartalmának meghatározására. Agrokémia és Talajtan. **3**. 265—272. 1959.
- [7] *Koch, S. & Sztróka, K.*: Ásványtan. Tankönyvkiadó. Budapest. 1955.
- [8] *Purvis, E. R. & Peterson, N. K.*: Methods of soil and plant analyses for molybdenum. Soil Sci. **81**. 223—228. 1956.
- [9] *Spengler, D. & Gänsheimer, J.*: Organische Komplexverbindungen des Molybdäns. Angewandte Chemie. **69**. 523—529. 1957.
- [10] *Sváb, J.*: Szélsőséges adatok kizárása kísérleti eredmények értékeléséből. Agrokémia és Talajtan. **9**. 145—152. 1960.

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ, СВЯЗАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ ПОЧВЫ

Б. Керестень и Л. И. Надь

Кафедра Химии и Почвоведения с/х. Академии, Мошонмадьярвар (Венгрия)

Резюме

Изучалось содержание молибдена, связанного органическим веществом почвы, в зависимости от содержания органического вещества, в образцах из пахотных горизонтов восьми почвенных разностей, и в двух образцах подпочвы, характерных для северных районов Задуная. На основе полученных данных сделали следующие выводы:

1. Содержание молибдена, связанного органическим веществом в изученных почвах, составило больше 36% от общего содержания молибдена, в двух образцах с более повышенным содержанием органического вещества, оно дошло до 100%.

2. Содержание в почве молибдена, связанного органическим веществом, имело высокую корреляцию с содержанием углерода почвы.

3. Соотношение C/Mo было примерно одинаковым, если Mo является органически связанным молибденом, выраженным в гаммах на грамм, а C является содержанием углерода в почве в %. Среднее число такого соотношения $4,32 \cdot 10^4$.

4. Молодая алювиальная почва Дуная отличалась от других изученных очень высоким показателем соотношения C/Mo. Это объясняется молодым возрастом этой почвы, вследствие чего не было достаточно времени для получения равновесия между органическим веществом и соединениями молибдена.

5. Соотношение C/Mo, изученных почв, за исключением молодой алювиальной почвы Дуная, зависило от числа связности по Арань. С уменьшением числа Арань уменьшается соотношение и наоборот.

Табл. 1. Данные анализа почв.

Табл. 2. Анализ почвенных образцов. (1) Почвенный тип. (2) Глубина в см. (3) Общее содержание молибдена в гаммах/грамм. (4) Содержание органически связанного молибдена в гаммах/грамм и в % от общего содержания молибдена. (5) Содержание углерода в %. (6) C/Mo (органически связанной) 10^4 .

Examen de la teneur en molybdène en liaison organique de quelques sols

B. KERESZTÉNY et L. I. NAGY

Académie d'Agriculture, Chaire de Chimie-Pédologie, Mosonmagyaróvár (Hongrie)

Résumé

Les auteurs ont examiné la teneur en molybdène en liaison organique de huit échantillons de surface et deux de sous-sol provenant de sols caractéristiques de la Transdanubie septentrionale, en fonction de la teneur en matière organique de ces sols. Les déterminations les ont amenés aux conclusions suivantes:

1. La teneur en molybdène en liaison organique a été au moins 36% de la teneur totale, et même 100% dans deux sols à une teneur élevée en matière organique.

2. La teneur en molybdène en liaison organique des sols est en corrélation étroite, représentée par une ligne droite, avec la teneur en carbone des sols dosé par combustion.

3. Le rapport C/Mo est approximativement constant, sa valeur moyenne est $4,32 \cdot 10^4$: Mo = la teneur en molybdène en liaison organique exprimée en gamma/g C = la teneur du sol en matière organique en pour cent.

4. Le sol alluvial danubien jeune présente un aspect différent des neuf autres sols, en tant que le rapport C/Mo a une valeur saillante. L'explication de ce fait est peut-être l'âge jeune de ce sol, qui n'a pas permis l'établissement d'un équilibre entre la matière organique et les composés de molybdène.

5. Le rapport C/Mo des sols étudiés — à l'exception du sol alluvial danubien jeune — présente une corrélation avec le chiffre de consistance selon Arany. Plus le sol est meuble ce rapport est moindre et plus le sol est consistant ce rapport est plus élevé.

Табл. 1. Données caractéristiques des échantillons de sol.

Табл. 2. Données de l'analyse du sol. (1) Type du sol. (2) Profondeur, cm. (3) Mo total gamma/g, (4) Mo en liaison organique gamma/g et en pour cent du Mo total, resp. (5) Carbone %. (6) C/Mo (en liaison organique) 10^4 .