

Kicszerélhető Ca^{2+} és Na^+ ionok meghatározásának izotópindikációs módszere és összehasonlító értékelése

DARAB KATALIN és RÉDLY LÁSZLÓNÉ

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet és
MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest*

A talaj szilárd és finomeloszlású részecskéinek felületén adszorbeált, úgynevezett kicszerélhető kationok, fontos szerepet játszanak egyes talajtulajdonságok alakulásában. Mennyiségük, minőségi összetételük és dinamikájuk, hatással van a talajtani folyamatok jellegére, irányára és mértékére, a talaj fizikai, kémiai, valamint biológiai tulajdonságaira [7, 8, 9, 13].

A kicszerélhető kationok meghatározására ismert és alkalmazott módszerek nagyrésze elvében kolloidkémiai. Lényegük általában az, hogy a talaj adszorbeált kationjait olyan sóoldat segítségével szorítják ki, amelynek kationja a talajban nem, vagy csak kis mennyiségben fordul elő, (pl. Ba^{2+} , NH_4^+). Ezek a módszerek konvencionálisak. A kicszerélhető kationok mennyiségének mért értékei függenek a kiszorításukhoz használt kation milyenségétől, a kicszerelő oldat koncentrációjától, pH értékétől, a talaj és kicszerelő oldat arányától, a kicszerelés idejétől. Következtesen azonos módszert alkalmazva kielégítő pontosságú összehasonlító adatokat kaphatunk az egyes talajféleségek jellemzéséhez.

Olyan folyamatok tanulmányozására azonban, ahol a talaj kicszerélhető kationjainak mennyiségi és minőségi változásait akarjuk figyelemmel kísérni (pl. öntözés hatása) vagy, amikor az ioncsere folyamatok törvényszerűségeinek tanulmányozása a célunk, kevésbé kapunk e módszerekkel biztos képet, részint jelentős hibahatárunk, részint az említett folyamatok hatására végbemenő, gyakran kismértékű változások miatt [2, 4, 6, 14].

Használatosak ezenfelül főleg a szikes talajok vizsgálatánál és az öntözési gyakorlatban olyan módszerek, melyek a talajjal egyensúlyban levő telítési talajkivonat (saturation extract) kation összetétele és koncentrációja ismeretében, számítással határozzák meg a kicszerélhető Na relatív mennyiségét a talajban. Ilyen számítási mód, pl. a RICHARDS [11] által bevezetett empirikus összefüggés. Ez az összefüggés, az öntözővizek minőségi elbírálásánál, valamint a szikes talajok vizsgálatánál használt és a Gapon-féle kicszerelődesi egyenletben

szereplő $\sqrt{\frac{\text{Na}^+}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}}$ arányból (melyet a nátrium adszorpciós aránynak

nevez és SAR-el jelöl) számítja a kicszerélhető Na%-os mennyiségét (exchangeable sodium percentage) a következő módon:

$$\text{ESP} = \frac{100(-0,0126 + 0,01475 \text{ SAR})}{1 + (-0,0126 + 0,01475 \text{ SAR})}$$

A radioaktív izotópoknak a talajtani kutatásban való felhasználásával elvileg új módszer alkalmazása vált lehetővé a talajok kicserélhető kationjainak meghatározására. A talaj-oldat rendszer egyensúlyi oldatának izotóp elemzés útján történő vizsgálatára alkalmazott módszerekről a talajtani szakirodalomban az ötvenes évek kezdetétől találunk közleményeket. Elsők között BLUME és SMITH [3], ROSENQUIST [cit. 13], valamint RÜDKIJ és munkatársai [12] agyagásványok és talajok kicserélődési kapacitásának és kicserélhető Ca-ion tartalmának meghatározására közölnek módszereket.

Igen széleskörű azon dolgozatok száma, melyek az izotóphigitásos módszerrel és a gyakorlatban alkalmazott idegen ionos kiszorításos módszerekkel nyert értékek összehasonlíthatóságát taglalják, s az izotóphigitásos módszer alkalmazhatóságát a két módszer összehasonlíthatóságán keresztül vizsgálják. A közölt adatok és a belőlük levont következtetések a vizsgált talajok milyenségétől függően sokszor eltérők.

RÜDKIJ [12] és munkatársainak főleg csernozjom és podzoltalajokon végzett összehasonlító vizsgálatai szerint az izotóphigitásos módszerrel nyert adatok jó egyezést mutatnak a kontrollként használt ammóniumacetátos kiszorításos módszerrel kapott értékekkel. BABCOCK [5] különböző szikes talajokból és különböző kolloidikai módszerekkel, ammoniumacetát, illetve kalciumklorid oldattal való kiszorítás útján nyert kicserélhető Na^+ ion értékeket hasonlított össze a Na^{22} -vel jelzett talajszuszpenziók izotóp elemzésének adataival. Úgy találta, hogy a talajból az adszorbeált Na^+ -iont a kiszorításhoz használt sóoldatok milyenségüktől függően különböző mértékben szorítják ki, ezért a kolloidikai módszerrel nyert eredmények sok esetben összehasonlíthatatlanok. Az izotóphigitásos módszer szerinte e szempontból elvben előnyösebb, mivel az idegen kationt tartalmazó sóoldatokat a meghatározásnál mellőzi.

ABDEL-SALAM és munkatársai [1] hasonló összehasonlításokat végeztek meszes és gipszes talajokon. Vizsgálataik szerint az izotóphigitásos módszerrel nyert kicserélhető Ca^{2+} -ion értékei jobban megközelítették az „elméleti értékeket”, mint az összehasonlításként alkalmazott ammoniumacetátos kiszorításos módszerrel nyert adatok. Ezt a szerzők részint annak tulajdonítják, hogy az NH^+ -ion nem cserélte ki teljesen a talaj adszorbeált Ca^{2+} -ionjait. Más kiszorító oldatokat használó módszerekkel is összehasonlítva úgy találták, hogy a talajban levő CaCO_3 , illetve CaSO_4 a kicserélő oldat milyenségétől, annak pH-jától függően különböző mértékben oldódik és zavarja az értékek összehasonlítását.

E rövid utalásokból is látható, hogy a kicserélhető kationok izotóphigitásos módszerrel való meghatározása még mindig konvencionális, mert itt sem természetes állapotú talajrendszerekben, hanem híg vizes szuszpenziókban történnek a vizsgálatok. Elvben különbözik a kolloidikai kiszorításos módszerektől abban, hogy a talaj egyes kicserélhető kationjait egyensúlyi vizes szuszpenzióban saját izotópjuk megoszlása útján határozza meg. Kiküszöböli a sóoldattal való átmosásból eredő hibaforrásokat, a talaj sóinak oldódásából eredő bizonytalanságokat, érzékenysége és az aktivitás mérés alacsonyabb hibahatára miatt, fejlődést jelent a kicserélhető kationok meghatározásának módszertanában.

Kísérleteink során különböző hazai meszes, valamint vízdoldható sókat nagy mennyiségben tartalmazó szikes talajok kicserélhető kation meghatározását végeztük el különböző módszerekkel.

Anyag és módszerek

A meghatározásokat négy szikes talajszelvény A és B szintjéből vett mintáin végeztük el. A szelvények a következők:

1. Hortobágy 2. sz. szolgyos kérges réti szolonyec.
2. Apaj 3. sz. szoloncsákos karbonátos réti szolonyec.
3. Apaj 5. sz. szoloncsák karbonátos Duna öntésen.
4. Palotás 1. sz. erősen szolonyeces réti talaj.

A fenti talajok néhány alapvizsgálati adatát, valamint mechanikai összetételét az 1. táblázatban, 1 : 5 arányú vizes kivonatának, valamint telítési talaj kivonatának Na⁺ Ca²⁺ és Mg²⁺ ion koncentrációját pedig a 2. táblázaton közöljük.

1. táblázat

A vizsgált talajok néhány alapvizsgálati adata és mechanikai összetétele

(1) Mintavétel helye	(2) Szint mélység cm	pH		(3) Összes só %	CaCO ₃ %	(4) Hidro- litos aciditás	(5) Humusz %	(6) Fizikai	
		H ₂ O	KCl					homok %	agyag %
Hortobágy 2.	0—3	6,32	5,08	0,078	—	17,38	7,24	53,60	45,81
	3—13	7,80	6,38	0,45	—	4,63	3,24	43,13	55,64
	13—18	8,28	7,05	0,88	—	1,63	1,83	43,28	55,36
Apaj 3.	0—1	7,53	6,87	0,03	6,32	—	5,52	61,37	27,95
	1—11	8,65	7,17	0,17	9,69	—	2,36	52,71	31,42
	11—26	9,42	8,88	1,38	26,54	—	1,27	48,81	29,27
Apaj 5.	0—12	9,12	8,89	1,15	9,72	—	0,8	64,93	21,54
	12—30	9,03	8,72	0,57	19,87	—	0,36	50,37	24,30
	30—40	9,21	8,37	0,35	29,60	—	0,35	46,46	19,69
Palotás 1.	0—6	5,68	4,72	—	—	18,37	4,74	27,35	69,89
	6—15	5,60	4,52	—	—	21,13	3,23	26,08	71,16
	20—30	6,60	5,42	—	—	8,88	3,99	18,17	79,01

A kicserélhető kationok és a talajok adszorpciós kapacitása értékének meghatározására a szokásos kolloidkémiai eljárások közül két módszert választottunk:

1. A nálunk általánosan használt módosított Mehlich-módszert, ahol a kiszorító oldat 8,1 pH értékre beállított 0,2 n BaCl₂ oldat. A kicserélődési kapacitás meghatározása a Ba²⁺-ionnal telített talaj Ba²⁺-ionjainak kiszorítása útján történik. A kiszorító oldat ez utóbbi esetben 0,1 mol/l koncentrációjú CaCl₂ oldat.

2. A nemzetközileg igen elterjedt ammonacetátos módszert, ahol a kiszorító oldat 7 pH értékre beállított n ammonacetát oldat. Az adszorpciós kapacitás meghatározása ez esetben a talaj n Na-acetáttal (pH = 8,2) való telítése, a fölös Na sók alkoholos kimosása és a megkötött Na-ionok 7 pH értékű n ammonacetát oldattal való kiszorításán keresztül történt.

3. Meghatároztuk a vizsgált talajokban a kicserélhető Ca és Na ionok mennyiségét izotóposan, Ca⁴⁵ és Na²⁴ izotópokkal, az egyensúlyi rendszerek izotópelemzésének módszerével.

2. táblázat

A vizsgált talajok vizes kivonatainak és telítési kivonatának elemzési adatai

(1) Mintavétel helye	(2) Szintmélység cm	(3) Vizes kivonat (1 : 5)			(4) Telítési kivonat		
		Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		% / mg e.é. / 100 g			mg.e.é. / 100 g		
Hortobágy 2.	0—3	0,037	0,001	0,000	9,35	2,300	1,727
		1,587	0,019	0,035	1,01	0,248	0,186
	3—13	0,063	0,001	0,001	20,87	4,400	2,220
		2,761	0,062	0,075	1,96	0,412	0,208
	13—18	0,154	0,006	0,002	48,48	2,150	1,310
		6,675	0,314	0,193	5,38	0,238	0,140
Apaj 3.	0—1	0,018	0,005	0,004	17,74	8,550	3,618
		0,783	0,261	0,344	1,65	0,795	0,336
	1—11	0,070	0,005	0,001	38,96	2,150	0,904
		3,043	0,233	0,065	2,73	0,155	0,065
	11—26	0,500	0,180	0,020	238,26	2,150	0,904
		21,739	9,310	1,860	17,15	0,155	0,065
Apaj 5.	0—12	0,200	0,240	0,050	156,52	3,650	0,575
		8,695	12,100	4,650	9,70	0,226	0,035
	12—30	0,142	0,006	0,002	97,39	3,650	0,575
		6,174	0,279	0,177	6,14	0,230	0,036
	30—40	0,092	0,005	0,001	42,43	7,300	1,480
		4,000	0,233	0,056	2,80	0,482	0,097
Palotás 1.	0—6	0,006	0,005	0,002	2,61	3,450	1,562
		0,252	0,260	0,189	0,16	0,207	0,093
	6—15	0,003	0,005	0,001	2,00	1,500	0,247
		0,130	0,260	0,082	0,13	0,095	0,015
	20—30	0,015	0,001	0,001	4,65	1,050	0,247
		0,652	0,026	0,033	0,31	0,070	0,016

Az izotóphígítás útján történő kicserélhető kation meghatározás statikus, nem egyensúlyi rendszerek, valamint fázisegyensúlyi rendszerek izotóp elemzésével végezhető.

Az előbbi esetben a talajt nem az egyensúlyi koncentrációnak megfelelő összetételű kis hordozójú izotóp törzsoldattal hozzuk egyensúlyba, majd az izotópmegoszlásból a kicserélhető ion mennyiségét a kiindulási és egyensúlyi oldat megfelelő ion koncentrációjának ismeretében s annak figyelembevételével számítjuk.

A második esetben a talaj előre elkészített egyensúlyi vizes szuszpenzióját jelezzük izotóposan. A jelzés történhet közvetlenül, ha az izotóp preparátum nagy fajlagos aktivitású és inaktív hordozója csekély. Ha ilyennel nem rendelkezünk úgy az egyensúlyi oldat elemzésének és összetételének ismereté-

ben, azzal azonos összetételű izotóp törzsoldatot készítünk és azt használjuk jelzésre. Ebben az esetben természetesen figyelembe veendő az oldat térfogatának változása is. Ez utóbbi módszer elvében pontosabb, s jól használható olyan esetekben is, amikor a közeg pH értéke miatt az oldhatósági viszonyok változnak, pl. lúgos közegben a kicserélhető Ca^{2+} -ion izotópos meghatározása.

A szilárd és folyadék fázis elválasztása történhet mindkét esetben szűréssel, centrifugálással, vagy amennyiben a kísérleti körülmények megengedik (híg szuszpenzió, az oldat s a talaj kicserélhető kationjainak megfelelő aránya) dialízissel is. Ez utóbbi előnyös azért is, mert nem bolygatjuk meg a kísérleti rendszert s a dializátum összetétele viszonylag igen jól megközelíti az egyensúlyi oldat tényleges összetételét [10].

Figyelemmel kellett lennünk végül az izotóphígítási módszer alkalmazásánál egyes, itt felmerülő hibaforrások hatásának kiküszöbölésére is. A meghatározásoknál fém, illetve műanyag edényzetet célszerű használnunk, mivel az üvegedény Ca^{45} adszorpciója irodalmi adatok [15], valamint saját vizsgálataink szerint is, jelentős, elérheti a 15%-ot is. Ugyanez vonatkozik Na^{24} -re is, itt az izotóp adszorpció az előbbinél még jelentősebb lehet.

Figyelemmel kell lennünk továbbá arra is, hogy a talajban jelenlevő CaCO_3 izotóp adszorpciója a kicserélhető kalcium ion meghatározását ne zavarja. Az előzőekben közölt vizsgálati adataink szerint a CaCO_3 izotóp adszorpciójának mértéke s sebessége lényegesen kisebb, mint a talaj kolloid-részecskéinek felülete és az oldat közötti izotópcseré mértéke és sebessége, s így a kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával kiküszöbölhető.

Az előzőekben elmondottaknak megfelelően vizsgálatainkat műanyag edényben 1:10 arányú vizes talaj szuszpenziók egyensúlyi rendszerének izotópos jelzésével végeztük. A jelző oldat összetétele megegyezett az egyensúlyi oldat összetételével. A jelzésre használt oldat aktivitása Ca^{45} esetében $\sim 3\mu\text{Ci}$, Na^{24} esetén $\sim 100\mu\text{Ci}$ volt. Az izotópos jelzés után 24 órával a szilárd és folyadék fázist centrifugálással választottuk el. A Ca^{45} aktivitását Ca-oxalát csapadék formájában mértük, figyelembe véve annak önadszorpcióját, a Na^{24} -es izotóp aktivitását oldatban mértük. A méréseket mindkét esetben TBFL, típusú 1,5 mg/cm² ablakvastagságú végablakos csővel végeztük. A Ca^{2+} -ion koncentrációját komplexometriásan, a Na^+ -ion mennyiségét az izotóp lebomlása után lángfotometriásan mértük.

Az eredmények ismertetése

Az összehasonlító vizsgálatokat a kicserélhető Na^+ és kicserélhető Ca^{2+} -ionok viszonylatában végeztük el, részint azért, mert sós, illetve meszes talajok esetében ezek meghatározása fontos, másrészt, ezeket az ionokat, mindhárom említett módszer segítségével meg tudtuk határozni.

A különböző meghatározási módszerek segítségével kapott kicserélhető Na^+ és Ca^{2+} értékeket a 3. táblázatban közöljük.

A kapott adatok szerint a Palotási szelvény mintáiban, melyek mésztelenek és vízdoldható sótartalmuk is elhanyagolható, mindhárom módszerrel kapott kicserélhető Na^+ , illetve kicserélhető Ca^{2+} -ion értékek elég jó egyezést mutatnak.

A hortobágyi talajminták esetében azonban, amelyek szénsavas meszet nem, de könnyen oldható sókat, elsősorban nátrium sókat már nagyobb mennyi-

ségben tartalmaznak, s a felső szint szologyos, a megegyezések, főleg a kicserélhető Na^+ -ion vonatkozásában már nem ilyen jók.

A két apaji szelvény mintái (különösen az 5. sz. szelvény mintái) igen jelentős mennyiségű szénsavas meszet és oldható sót, elsősorban nátriumsókat tartalmaznak. E mintáknál mindenütt az izotóp módszerrel kapott kicserélhető Ca értéke a legkisebb, utána következnek a Mehlich-módszerrel kapott adatok, a 7 pH-jú ammoniumacetáttal kiszorított Ca^{2+} -ion mennyisége a legnagyobb, jelezve azt, hogy a kalciumkarbonát a különböző meghatározási módszerek kísérleti körülményei között különbözőképpen oldódik. Az oldatba menő kalciumkarbonát Ca^{2+} -ionját a felületről kiszorított Ca^{2+} -ionok mennyiségéhez többé-kevésbé hozzámérjük. Alátámasztja ezt az a tény is, hogy az ammoniace-

3. táblázat

Szikes talajok kicserélhető Na^+ -ion és kicserélhető Ca^{2+} -ion, valamint T értékei különböző módszerekkel meghatározva

(1) Mintavétel helye és mélysége cm	(2) Kicserélhető Na^+ mg e.é./100 g			(3) Kicserélhető Ca^{2+} mg e.é./100 g			(4) T érték mg e.é./100 g	
	Mehlich	NH_4 acetát	Izotóp	Mehlich	NH_4 acetát	Izotóp	Mehlich	NH_4 acetát
Hortobágy 2.								
0—3	7,82	4,35	3,29	4,00	4,05	2,68	25,00	19,8
3—13	19,80	14,74	17,22	3,50	2,96	2,60	33,00	25,22
13—18	25,78	19,19	24,17	2,84	2,63	4,54	35,40	32,06
Apaj 3.								
0—1	1,57	0,12	1,34	13,00	31,82	5,22	20,05	19,67
1—11	8,04	6,33	4,35	14,90	29,96	6,47	23,50	19,93
11—26	26,30	13,43	13,96	19,50	18,48	15,48	23,00	21,66
Apaj 5.								
0—12	17,87	10,01	13,84	10,50	22,00	5,83	15,25	14,24
12—30	8,17	10,57	15,80	15,50	26,47	5,26	21,48	15,43
30—40	5,67	9,55	9,13	14,00	26,22	3,55	18,25	12,65
Palotás 1.								
0—6	0,35	0,39	0,35	10,73	11,08	11,80	26,03	33,69
6—15	0,43	0,33	0,32	10,73	11,20	8,78	29,37	36,95
20—30	1,35	1,34	0,83	13,40	12,37	8,34	34,62	41,59

tatos módszerrel meghatározott kicserélhető Ca^{2+} -ionok mennyiségének értéke ezeknél a mintáknál egymagában felülmúlja az ugyanezen módszerrel meghatározott T értéket. A 8,1 pH-jú BaCl_2 oldattal kiszorított Ca^{2+} -ion értékek a T értékét nem haladják meg.

A kicserélhető Na^+ értékek elemzésénél hasonló tendencia figyelhető meg a vízoldható sók mennyiségével összefüggésben. Az Apaj 3. sz. szelvény esetében a Mehlich-módszerrel nyert adatok a legnagyobbak, jelezve, hogy a meghatározásnál az oldható Na sókat is hozzáértük a kicserélhető Na^+ -ionokhoz. Az ammoniacetátos módszernél, ahol az ammoniacetátos kivonatban mért értékek ből levonjuk a telítési kivonatban mért Na^+ -ionok mennyiségét, a mért

kicserélhető Na⁺ ion mennyisége lényegesen kevesebb. Az izotóposan mért kicserélhető Na⁺-ion mennyisége az ammonacetátos módszerrel kapott értékekhez áll közelebb.

Az Apaj 5. sz. szelvényénél több esetben az izotóphígításos módszer adatai a nagyobbak. Irodalmi adatok szerint feltehető, hogy az igen nagy mennyiségű oldható Na só jelenlétében a BaCl₂ illetve ammonacetátos oldatokkal való kezelés nem szorítja ki teljesen a talaj kicserélhető Na⁺ ionjait. (Nagy Na ion túlsúly, az oldatban a HCO₃⁻ és CO₃²⁻ ionok túlsúlya.)

A 4. táblázaton a fentebb közölt Richards-féle összefüggéssel számított kicserélhető Na arány, (Exchangeable sodium ratio ESR) = -0,0126 + + 0,01475 SAR), illetőleg kicserélhető Na⁺-ion % (ESP) értékeket tüntettük fel. Összehasonlítással ugyancsak a 4. táblázaton közöljük a Gapon-féle ionkicszerélődési egyenlettel közvetlenül számított kicserélhető Na⁺-ion %-os értékeit. Az adatok összevetéséből látható, hogy a Richards-féle formula segítségével kapott adatok jól mutatják ugyan a talajok és ezen belül a talajszintek tulajdonságait, növekedésük és csökkenésük párhuzamos a kísérleteink során közvetlenül meghatározott adatokkal, a Gapon-egyenlet segítségével közvetlenül kapott értékekkel, de azokkal abszolút értékben nem egyeznek. A fenti összefüggéssel kapott eredmények így csak bizonyos kvalitatív képet adnak.

4. táblázat

A kicserélhető Na %-os arányának értékei a Richards-féle összefüggéssel, illetve a Gapon-féle egyenletből számítva

(1) Mintavétel helye és mélysége cm	(2) Richards-féle összefüggés szerint			(3) Gapon-egyenletből közvetlenül számítva		(4) NH ₄ acetátos módszerrel kapott kicserélhető kation értékekből közvetlenül számítva	
	SAR	ESR	ESP	ESR	ESP	ESR	ESP
Hortobágy 2.							
0—3	6,5	0,083	7,75	0,234	18,94	0,279	21,80
3—13	11,4	0,155	13,68	0,410	29,08	1,410	54,20
13—18	30,4	0,524	34,60	1,309	56,60	1,540	61,10
Apaj 3.							
0—1	7,2	0,094	2,40	0,259	20,57	0,006	0,64
1—11	31,5	0,465	31,15	1,133	53,11	0,583	31,80
11—26	192,7	2,829	73,50	6,933	87,41	1,610	61,70
Apaj 5.							
0—12	107,9	1,579	61,20	3,882	79,51	2,350	70,20
12—30	67,1	0,977	49,40	2,414	70,70	2,260	69,20
30—40	24,9	0,354	22,25	0,895	47,20	3,085	75,50
Palotás 1.							
0—6	1,6	0,012	1,16	0,059	5,57	0,012	1,15
6—15	2,2	0,019	1,94	0,078	7,27	0,009	0,89
20—30	5,8	0,063	6,70	0,208	17,21	0,032	3,20

$$ESR = (-0,0126 + 0,01475 SAR) \text{ ill. } \frac{Kics.Na}{T-Kics. Na}$$

Az eredmények értékelése és következtetések

Az általunk vizsgált kicserélhető kation meghatározási módszerek adataiból, s az adatok összehasonlító értékeléséből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. Az ammoniumacetátos módszerekkel nyert adatokat értékelve kitűnik, hogy mindazon talajoknál, amelyek szénsavas meszet tartalmazznak, a kicserélő oldat a módszerben előírt pH értéken ($\text{pH} = 7$) nemcsak a talaj kicserélhető kalcium ionjait viszi oldatba a kalcium-ammonium ioncsere útján, hanem oldja a talaj szilárd fázisában levő szénsavas mész egy részét is, s a kettőt együttesen mérjük. Ez történt pl. az apaji szolonsákos-szolonyec és szolonsák talajok esetében, ahol az ammonacetátos módszerrel kapott „kicserélhető” kalciumionok mennyisége 20—30 mg e. é./100 g körüli értékeket adott, a telítési kivonatnak megfelelő kalciumion mennyiségének levonása után. Ez az érték nyilván túlzottan nagy, figyelembe véve a talajok laza mechanikai összetételét és szikes jellegét. Erre utal az is, hogy az így mért kicserélhető kalciumionok értéke meghaladja az ugyanezen módszerrel meghatározott adszorpciós kapacitás értékeit.

Élőnye a módszernek, hogy vízben jól oldódó sók esetén mód nyílik a vízben oldható sók mennyiségének korrekcióba vételére, amennyiben a telítési talajkivonatban mért sók mennyiségét levonjuk az ammonacetátos kivonatban mért mennyiségekből. Jól alkalmazható ez a korrekció pl. szolonsákos, vagy szolonsák talajok kicserélhető nátriumionjainak meghatározásánál. Ebben az esetben a telítési kivonatban mért nátriumsók mennyisége — a nátriumsók jó oldhatósága miatt — megfelel a talaj oldható nátriumsó készletének vagy jól megközelíti azt. Az ammonacetátos kivonatban s a vizes telítési kivonatban mért nátriumionok mennyiségének különbsége tehát valóban, adott körülmények között az ammoniumionokkal kicserélhető nátriumionok mennyiségét adja.

A T érték meghatározása ebben az esetben viszonylag tömény oldatokkal (n Na-acetát, n NH_4 -acetát) történik mégis rendszerint kisebb adszorpciós kapacitási értékeket kapunk mint a Mehlich-módszerrel. Ez alól csupán az igen nehéz mechanikai összetételű erősen szolonyeces réti talaj volt kivétel (3. táblázat, Palotás 1. sz. szelvény). Ez utóbbi esetben végig az ammonacetátos módszerrel nyert adszorpciós kapacitás értékek voltak nagyobbak.

Az esetek nagy részében, tehát, ahol a kicseréléshez, s a kiszorításhoz következetesen kétvegyértékű ionok (Ba^{2+} és Ca^{2+}) sóinak oldatát használtuk fel, a kicserélődés teljesebb volt, mint az egyvegyértékű ionok (Na^+ és NH_4^+) esetében. A palotási szelvénynél, ahol a fizikai agyag és fizikai homok arány elérte, sőt meghaladta a 70 : 30-t az ammonacetátos módszerrel mért nagyobb adszorpciós kapacitást feltehetően az ammonacetátos kicserélést megelőző nátriumionos telítés idézte elő.

2. A Mehlich-módszernél a kationok felületről való kiszorítása 0,2 n BaCl_2 oldattal történik. A Mehlich-módszerrel és ammonacetátos módszerrel kapott kicserélhető kalcium értékek közel azonosak az erősen szolonyeces réti talaj és szolonsákos kerges réti szolonyec esetében. Jóval kisebb értékeket kapunk a Mehlich-módszerrel a kicserélhető kalciumionra, mint az ammonacetátos módszerrel, a szolonsákos réti szolonyec (Apaj 3.) és szolonsák (Apaj 5. sz. szelvény) esetén. Ennek oka feltehetően az, hogy a Mehlich-módszernél a kicserélő oldat pH értékét 8,2-re állítjuk be. Ennél a pH értéknél a talaj kal-

ciumkarbonát tartalma már jóval kevésbé oldódik, s így kevesebb Ca^{2+} -ion mérünk az oldatból a felületről kiszorítottakhoz. Egyes esetekben azonban a talaj tulajdonságainak ismeretében (mechanikai összetétel stb.) még a Mehlich-módszerrel meghatározott kicserélhető kalciumionok mennyisége is túlságosan soknak tűnik. Így pl. az Apaj 3. és Apaj 5. sz. szelvényeknél laza, homokos mechanikai összetétel mellett szoloncsákos-szolonyc és szoloncsák talajoknál a 10—15 mg e. é./100 g kicserélhető kalcium érték nagyon nagyok tűnik. Figyelembe véve a kicserélhető Ca és az adszorpciós kapacitás értékeit azt kapnánk pl., hogy a szoloncsákos-szolonyc talaj „B” szintjében (Apaj 3. sz. 11—26 cm) a talaj adszorpciós komplexusa 85%-ban kalciumionokkal telített, ugyanez az érték a szoloncsák-talaj „B” szintjében, (Apaj 5. sz. 12—30 és 30—40 cm) 72 és 76,5%. A kicserélhető Ca és nátriumionok mennyiségének összege ugyan ezen szelvényeknél a felhalmozódási szintben kisebb-nagyobb értékkel meghaladja az adszorpciós kapacitás értékét. Ez természetesen csak részben vezethető vissza a kalciumkarbonát oldódására. Ezzel egyenlő, egyes esetekben pedig ennél jelentősebb az, hogy a Mehlich-módszernél a BaCl_2 -os kivonatban együtt mérjük a kicserélhető nátriumionokat és az oldható sók nátriumionjait.

3. Az izotóphigítási módszer az idegen ionos módszerrel szemben előnyösebbnek tűnik úgy elvileg, mint a mérési adatok alapján. Mivel a meghatározásnál idegen kationú sóoldat nem szerepel, az ezzel való atmosfériből, a nem teljes kiszorításból, a talajban levő vízdoldható sók és kalciumkarbonát oldódásából eredő hibák és bizonytalanságok ebben az esetben nem jönnek számításba. Ezt támasztják alá azok az adatok, melyek szerint a nem meszes talajokon az izotópos és idegen ionos módszerekkel meghatározott kicserélhető kalcium értékek, figyelembe véve a különböző módszerek alkalmazásából eleve adódó eltéréseket, közel megegyeztek. Sok szénsavas meszet tartalmazó talajok esetében pedig mindig az izotópos higítással mért kicserélhető kalciumértékek voltak a legkisebbek. Így pl. az Apaj 3. sz. szelvény 1—11 cm-es szintjében 9,7% szénsavas mésztartalommal, izotóposan a kicserélhető Ca^{2+} ion mennyisége 6,47 mg e. é./100 g, Mehlich-módszerrel 14,5, ammonacetátos módszerrel 29,96 mg e. é./100g. Hasonló összefüggés a kicserélhető Na^+ -ion mennyisége esetén, amely izotóposan 4,35 mg e. é./100 g, ammoniumacetátos módszerrel, ahol az „oldható nátriumsók” mennyiségét levonjuk 6,33 mg e. é./100 g, Mehlich-módszerrel 8,04 mg e. é./100 g.

Az izotópos módszernél tehát annak a valószínűsége, hogy a talajban nem a kicserélhető formában, hanem többé-kevésbé oldható sók formájában jelenlevő kationokat a kicserélhető kationokhoz hozzámérjük, elvileg és gyakorlatilag is minimális. Eltérő az izotópos és az idegen ionos módszer azért is, mivel itt az illető kicserélhető kation mennyiséget saját izotópjának megkötődésén, illetve megoszlásán keresztül határozzuk meg. Valamely kation kicserélhetősége saját izotópjával szemben természetesen más, mint valamely idegen ionnal szemben. Az ebből eredő eltérés azonban nem nagyobb, mintha különböző kationok sóoldatát használjuk a kiszorításhoz (pl. Palotás 1. sz. szelvény kicserélhető kalcium és nátrium ion adatok a vizsgált három módszerrel).

Az izotópos módszernél a meghatározásokat viszonylag nagy víz-talaj arány mellett végeztük. Ezek a kísérleti körülmények módszertanilag célszerűek, azonban természetesen hasonlóan, mint más módszerekkel eltérnek attól az aránytól, ami a természetben előfordul. A talajt vízzel összehozva

az oldat koncentrációja, s ezzel a „kicsérélhető” kationok és az oldat kationjai közötti „eredeti” egyensúlyt megbontjuk s egy új, a koncentráció viszonyoknak megfelelő egyensúlyt állítunk be.

A fent mondottakat figyelembe véve tehát, az izotóphígítási módszer is konvencionális módszernek tekinthető, reprodukálhatósága, összehasonlíthatósága csak azonos kísérleti feltételek mellett várható. Előnye azonban a módszernek a sók oldódásából eredő hiba kiküszöbölése, ami főleg meszes és nagy oldható sótartalmú talajoknál igen jelentős előny.

4. Az összehasonlítások teljessége kedvéért kiszámítottuk a kicsérélhető nátrium ionok mg e. é. %-ban kifejezett viszonylagos értékeit, a telítési kivonatok kémiai összetételéből, a Richards-féle tapasztalati összefüggés alapján. A kapott értékek, ahogy adataink ismertetésénél rámutattunk, nem egyeznek az ammonacetátos módszerrel kapott adatokból számított értékekkel.

Tekintettel arra, hogy a Richards-formula a Gapon-féle egyenletről indul ki, a kísérleti adatokból kiszámítottuk a Gapon-féle egyenlet „kicsérélődési állandóját”, majd az állandó átlagértékével számítottuk a kicsérélhető nátriumionok arányát a kicsérélhető kalcium- és magnéziumionok összegéhez (ESR), és a kicsérélhető nátrium mennyiségét az adszorpciós kapacitás százalékában (ESP).

A Richards-féle formula alapján számított ESP értékeket a Gapon-féle egyenlet alapján számított ESP értékek függvényében ábrázolva egyenest kapunk, tehát a két érték egy konstanssal különbözik egymástól. Ez arra utal, hogy a Richards-féle formula felállításánál a Gapon-féle állandó értéke számszerűleg más volt mint az általunk mért adatokból számított állandó értéke.

Az ammonacetátos módszerrel kapott kicsérélhető nátriumion arány és nátrium százalék értéke (4. táblázat) szintén eltér, úgy a Richards-féle formulából, mint a Gapon-féle egyenlet alapján számított értéktől. Ez minden valószínűség szerint onnan adódik, hogy a szilárd fázis szelektivitását mindkét számítási mód állandónak tételezi fel, holott ez függ az adszorbens milyenségétől, esetünkben a talaj szilárd részének sajátosságaitól (mechanikai összetétel, agyagásványok milyensége stb.), valamint a talajoldat anionjainak milyenségétől. Ezért a Gapon-féle állandó csak bizonyos korlátok között tekinthető állandónak. Ebből következik, hogy a Richards-féle egyenlet alapján számított ESR és ESP értékek bár önmagukban minőségileg jól jellemzik a talaj szikes voltát és a szikesedés mértékét, a számított értékek, s a valamilyen konvencionális módszerrel mért értékek között szorosabb számszerű megegyezést találni nehéz.

Az összehasonlító vizsgálatok tehát azt mutatták, hogy mind az általunk használt, mind más hasonló elven alapuló kicsérélhető kation meghatározási módszerek konvencionálisak, s csupán azonos módszerekkel kapott adatok hasonlíthatók össze. Azt, hogy az ismert konvencionális módszerek közül melyiket választjuk, függ, nem utolsósorban, a talaj milyenségétől. Így pl. erősen meszes nem szikes talajokon kétségtelenül előnyösebb az általunk vizsgált idegen ionos módszerek közül a nagyobb pH értékű kicsérélő oldattal dolgozó módosított Mehlich-módszer. Még ebben az esetben is számolnunk kell azonban azzal, hogy a kicsérélés során nemcsak a kicsérélhető kalciumionok, hanem a talaj szénsavas mésztartalmának oldódásából származó kalciumionok is oldatba mennek.

Nagy sótartalmú és szikes talajoknál az ammonacetátos módszer tűnik kedvezőbbnek, ahol a telítési kivonatanban mért sók mennyisége ténylegesen a talaj könnyen oldható sóinak mennyiségét adja. A módszerrel meghatározva a

kicszerélhető nátriumionok mennyiségét, s a talaj adszorpciós kapacitásának értékét, az oldható nátriumsók mennyiségének levonása után jó megközelítő képet kaphatunk a talaj nátriumion telítettségére. Kevésbé használható e módszer meszes talajoknál a kicszerélhető kalciumion meghatározására, mivel a telítési kivonatban mért kalciumionok mennyisége kényegesen más, mint a kicszeréléskor a talaj CaCO_3 -jából oldatba menő kalciumionok mennyisége.

Szikes talajok esetén a szikesedés mértékének jellemzésére járhatónak látszik az az út is, hogy a talajoldat, vagy telítési kivonat kémiai összetételének alapján számítsuk a talaj kicszerélhető nátriumionjainak relatív mennyiségét. Meg kell azonban vizsgálni, hogy a Richards-féle formulában szereplő állandók számszerű értéke a különböző hazai szikes talajok esetén nem szorul-e módosításra. Meg kell vizsgálni, hogy az „állandó” értéke függetlenül annak számszerű nagyságától, milyen körülmények között állandó, s esetleges változása mennyiben befolyásolja az ESP értéket, s ezen keresztül a szikes talajok jellemzését. A talaj szilárd és folyadékfázisa között végbemenő ionsere folyamatok dinamikájának és törvényszerűségeinek feltárása, a befolyásoló tényezők szerepének széles körű vizsgálata, s ebben az izotóptechnika alkalmazása lehetőséget nyújt a talaj kicszerélhető kationjai természetének, valódi összetételének megismeréséhez, s mind pontosabb meghatározási módszerek kidolgozásához.

Az izotóptechnika, mint arra vizsgálataink rámutatnak, nemcsak a kicszerélődési folyamatok törvényszerűségeinek vizsgálatához ad segítséget, hanem közvetlenül is felhasználható egyes kicszerélhető kationok mennyiségének meghatározására. A módszer, mint arra rámutattunk, elvében új, s bár sok szempontból még mindig konvencionálisnak tekinthető, sok esetben a talaj kicszerélhető kationjainak mennyiségén keresztül reálisabban jelzi a talaj tulajdonságait mint az idegenionos konvencionális módszerek.

Összefoglalás

1. Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk szolonyeces réti talaj, szolgyos kerges réti szolonyec, szoloncsák-szolonyec és szoloncsák talajok kicszerélhető kalcium- és nátriumionjainak meghatározására izotópindikációs, ammonium-acetátos és BaCl_2 -os (módosított Mehlich-féle) módszerekkel.

A vizsgált talajminták összes oldható sótartalma, szénsavas mésztartalma, mechanikai összetétele erősen eltérő volt.

2. A végzett vizsgálatok szerint az ammoniumacetátos, BaCl_2 -os és izotópos módszerekkel kapott kicszerélhető Ca^{2+} és Na^+ -ion értékek azoknál a talajmintáknál, amelyek nem tartalmaztak kalciumkarbonátot és oldható sótartalmuk is csekély volt, közel azonosak voltak.

3. Az ammoniumacetátos módszerrel meghatározott kicszerélhető Na^+ -ion értéke nagy sótartalmú talajminták esetén, amennyiben a telítési kivonatban mért nátriumsók mennyiségét levonjuk, reális és közel van az izotóposan meghatározott kicszerélhető Na^+ -ion mennyiségéhez. Sok szénsavas meszet tartalmazó talajok esetén a kicszerélhető Ca^{2+} -ion mennyisége (NH_4 acetátos kiv. — telítési kivonatban mért mennyiségek) — a CaCO_3 oldódása miatt — igen nagy, s több esetben jelentősen felülmúlja a talaj adszorpciós kapacitásának értékét.

4. A BaCl_2 -os (módosított Mehlich-féle) módszer 8,1 pH értékre beállított kicszerelő oldata gátolja nagy szénsavas mésztartalmú talajoknál a CaCO_3

oldódását. A mért kicserélő Ca^{2+} -ion értékek kisebbek, mint az NH_4 acetátos módszernél. A mért értékek azonban még így is nagyok, figyelembe véve a talaj adszorpciós kapacitásának értékét és a talaj szikes jellegét, jelezve azt, hogy a kalciumkarbonát oldódásával még ebben az esetben is számolnunk kell. A kicserélhető Na^+ -ionok mért értékei sós talajoknál nagyok, meghaladják az ammoniumacetátos módszerrel mért értéket. A módszer az oldható nátrium-sókat nem veszi levonásba, így a BaCl_2 kivonatban együtt mérjük az oldható sók nátriumionjait, s a kicserélhető nátriumionokat.

5. Az egyensúlyi oldatok izotópelemzése esetén nyert értékek úgy Ca^{2+} , mint Na^+ -ion vonatkozásában a legjobbantükrözik a talaj sajátosságait. A meghatározást az oldható sók és a kalciumkarbonát jelenléte nem zavarja. Az izotópos módszer tehát pontosabb nagy só-tartalmú és meszes talajoknál, mint az idegen ionos meghatározási módszerek, de még mindig konvencionális módszernek fogható fel. A meghatározást viszonylag nagy víz—talajarány mellett végezzük. A talajt többszörös mennyiségű vízzel összehozva, a kicserélhető kationok és a talajoldat kationja közötti „eredeti” egyensúlyt megbontjuk, s egy új a megváltozott koncentráció viszonyoknak megfelelő egyensúlyt állítunk be. Az adatok reprodukálhatósága, összehasonlíthatósága ezért szintén csak azonos kísérleti feltételek mellett várható.

6. A telítési kivonatból a Richards-féle formula alapján számított kicserélhető $\text{Na} \%$ értékek önmagukban jól jellemzik a szikes talajszelvények szintjeinek sajátosságait. Számszerű értékeik azonban erősen eltérnek az NH_4 acetátos módszerrel kapott értékektől, valamint a Gapon-egyenletből közvetlenül számított értékektől is. A Richards-féle formula és a Gapon-egyenlet alapján számított kicserélhető $\text{Na} \%$ értékek egymástól egy állandó szorzóval különböznek. A Gapon-féle egyenletből számított, s az NH_4 acetátos módszerrel mért kicserélhető $\text{Na} \%$ értékek viszonylag közel vannak. Eltérés és szórás itt is megfigyelhető. Ennek oka, hogy a Gapon-egyenlet „egyensúlyi állandóját” a talaj tulajdonságait figyelmen kívül hagyva számításainknál állandó értéknek vettük, bár értéke az adszorbens (esetünkben a talaj) tulajdonságaitól függően változhat.

Irodalom

- [1] ABDEL-SALAM, M. A. & HASHIS, S.: The Use of Ca^{45} for the Determination of Exchangeable Calcium in Soils Containing Appreciable Amounts of Calcium Carbonate, and Gypsum. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneve. 15. 49—79. 1958.
- [2] ANTIPOV-KARATAEV, I. N.: Primenenie izotopnogo metoda issledovanija javlenij pogloscsenija pocsvami, elektrolitov v szvjazi sz melioraciej pocsv. Primen. izotopov v techn. biol. sz/h. Izd. AN SSSR. Moszkva. 366—382. 1955.
- [3] BLUME, J. M. & SMITH, D. H.: Determination of exchangeable calcium and cation exchange capacity by equilibration with Ca^{45} . Soil Sci, 77. 9—17. 1954.
- [4] BORLAND, J. W. & REITEMEIER, R. F.: Kinetic exchange studies in clays with radioactive calcium. Soil Sci. 69. 251—260. 1950.
- [5] BABCOCK, K. L.: Evidence for sodium fixation in salt affected soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24. 85—86. 1960.
- [6] DARAB, K.: Radioaktív izotópok alkalmazása talajtani vizsgálatoknál. Agrokémia és Talajtan 6. 245—250. 1957.
- [7] DARAB, K.: Kationkicszerélődés a talajban a különböző minőségű öntözővizek hatására. Agrokémia és Talajtan 11. 29—40. 1962.
- [8] GEDROIC, K. I.: Izbrannie szocsinenie. I. Szel'hozgiz. Moszkva. 1955.
- [9] KELLEY, W. P.: Cation Exchange in Soils. Reinhold. New-York. 1948.
- [10] LEAUDELLOT, H. & MARTIN H.: The thermodynamics of alkaline cation exchange in clays. J. Chim. Phys. 1086. 1963.

- [11] RICHARDS, L. A.: Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Agric. Handb. No. 60. U. S. Dept. Agric. Washington. 1954.
- [12] RÜDKIJ, SZ. G., JANOVSKAJA, F. G. & ORLOVA, K. B.: Opređenje emkoszti poglосesenija pоcsv pri pomосesi radioaktivnogo izotopa kalcija. Pоcsvovedenie (7) 37-43. 1955.
- [13] 'SIGMOND, E.: Hazai szikesek és megjavítási módjaik. Magyar Tud. Akad. Kiadása. Budapest. 1933.
- [14] SMITH, D. H., BLUME, J. M. & WITTAKER, C.: Radiochemical measurement of liming materials in soils. J. Agric. Food Chem. **1**. 67-70. 1953.
- [15] SZABOLCS, I., DARAB, K. & KOCH, L.-NÉ: CaCO₃ tartalmú javítóanyagok hatékonyságának vizsgálata szikes talajokon radioaktív indikáció segítségével. Agrokémia és Talajtan **9**. 19-32. 1960.

Érkezett: 1966. május 9.

Isotope Indication Method for the Determination of Exchangeable Ca²⁺ and Na⁺ Ions and Its Comparative Evaluation

K. DARAB and M. RÉDLY

National Institute for Agricultural Quality Testing and Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

1. Comparative examinations were conducted in order to determine the exchangeable Ca²⁺ and Na⁺ ions of a solonchak meadow soil, a solodized, shallow meadow solonchak, a solonchak-solonchak and a solonchak soil with the method of the isotope analysis of equilibrium solutions as well as with the ammonium acetate method and the BaCl₂ (modified Melich's) method.

The total soluble salt content, the calcium carbonate content and the mechanical composition of the examined soil samples were quite different.

2. According to the conducted examinations, the amounts of the exchangeable Ca²⁺ and Na⁺ ions detected with the NH₄-acetate, BaCl₂ and "isotope" methods were nearly identical in the soil samples which did not contain CaCO₃ and whose soluble salt content was low.

3. In the case of soil samples of high salt content, the quantity of the exchangeable Na⁺ ions determined with the NH₄-acetate method seems to be real if the amount of sodium salts measured in the saturation extract is subtracted, and it is close to the quantity that was determined with the "isotope" method. In the case of soils whose CaCO₃ content is high, the quantity of the exchangeable Ca²⁺ ions — owing to the dissolution of CaCO₃ — is very high and sometimes it surpasses considerably the value of the soil's cation adsorption capacity.

4. The BaCl₂ solution (modified method) established at 8.1 pH value reduces the dissolution of CaCO₃ in soils containing large amounts of CaCO₃. The measured exchangeable Ca²⁺ ion values were lower than the ones determined with the NH₄-acetate method. Considering, however, the value of the soil's adsorption capacity and the salt affected character of the soil, the measured values are still high, indicating that even in this case the dissolution of the CaCO₃ takes place. The values of the exchangeable Na⁺ ions measured with the BaCl₂ method are high in saline soils, they surpass those determined with the NH₄-acetate method. This method does not require the subtraction of the soluble sodium salts, therefore their Na⁺ ions and the exchangeable Na⁺ ions are measured together in the BaCl₂ extract.

5. The values obtained by the isotope analysis of equilibrium solutions — in the case of both Ca²⁺ and Na⁺ ions — reflect the most precisely the soil properties. The determination is not disturbed by the presence of soluble salts and CaCO₃. Thus the "isotope" method is more accurate in the case of calcareous soils and of those with high salt content than the "foreign ion" determination methods but still it may be considered a conventional method. The determination is carried out in suspension, with a relatively high ratio of water to soil. When a multiple amount of water is added to the soil, the "initial" equilibrium between the exchangeable cations and the cations of the soil solu-

tion is disturbed and a new equilibrium corresponding to the altered concentration and to the changed proportion of the ions' concentration is established. Therefore the reproducibility and the comparability of the data may be expected only under identical experimental conditions.

6. The ESP values, calculated from the saturation extract with the Richards' formula, in themselves well characterize the properties of the horizons in the salt affected soil profile. Their numerical values, however, significantly differ from those obtained with the NH_4 -acetate method as well as from the values calculated directly on the basis of Gapon's equation. The ESP values calculated by the Richards' formula and from Gapon's equation differ from each other by a constant proportionality factor. The ESP values calculated from Gapon's equation and measured with the NH_4 -acetate method are relatively close to each other, but some deviation may be observed here, too. This is due to the fact that in the course of the calculations — disregarding the soil properties — the selectivity coefficient of Gapon's equation was taken for a constant value, although it may change depending on the properties of the adsorbent — that is, in this case — of the soil.

Table 1. Some analytical data and mechanical composition of the soils tested. (1) Place of sampling. (2) Depth of horizon, cm. (3) Total salt content, % (4) Hydrolytic acidity. (5) Physical sand and clay.

Table 2. Analytical data of the 1:5 aqueous and saturation extracts of the soils examined. (1) Place of sampling. (2) Depth of horizon, cm. (3) 1:5 aqueous extract. (4) Saturation extract.

Table 3. Exchangeable Na^+ and Ca^{2+} ion content, and CEC-values of alkali soils determined with different methods. (1) Place and depth of sampling, cm. (2) Exchangeable Na. (3) Exchangeable Ca. (4) CEC value.

Table 4. Values of ESP calculated with the aid of Richard's formula and Gapon's equation, resp. (1) Place and depth of sampling, cm. (2) Calculated with (2) Richard's formula, with (3) the equation of Gapon, and (4) directly from the values obtained with the ammonium acetate method.

Méthode pour doser les ions Ca^{2+} et Na^+ échangeables par indication isotopique et son évaluation comparative

K. DARAB et M. RÉDLY

Institut National des Recherches Qualitatives de l'Agriculture et Institut des Recherches de Pédologie et de Chimie Agricole de l'Académie des Sciences Hongroise, Budapest

Résumé

1. Nous avons effectué des recherches comparatives concernant le dosage des ions de calcium et de sodium échangeables de sols de prairie solonetzoux, de solonetz de prairie à croûte solodoïde, de solonetz-solontchak et solontchak par la méthode à indication isotopique, la méthode à l'acétate d'ammoniaque et la méthode au BaCl_2 (méthode modifiée de Mehlich).

La teneur en sels, en carbonate de calcium, ainsi que la composition granulométrique des sols examinés ont été fort différentes.

2. Selon nos essais les valeurs des ions Ca^{2+} et Na^+ échangeables, obtenues avec les trois méthodes ont été identiques, à peu près, dans le cas des sols à faible salinité, ne contenant pas de carbonate de calcium.

3. Dans le cas des sols à forte salinité la valeur de l'ion Na échangeable obtenu par la méthode à l'acétate d'ammoniaque est réelle si l'on en déduit la quantité des sels sodiques contenues dans l'extrait de saturation et elle est tout près à la quantité des ions Na échangeables obtenue par la méthode isotopique. Dans le cas des sols contenant beaucoup de carbonate de calcium la valeur des ions Ca^{2+} échangeables (extrait à l'acétate de calcium — extrait de saturation) est très haute à cause de la dissolution du CaCO_3 , et en plusieurs cas, surpasse la valeur de la capacité d'adsorption du sol.

4. La solution de BaCl_2 de la méthode modifiée de Mehlich, réglée à pH 8.1, empêche la dissolution du CaCO_3 dans les cas des sols à haute teneur en carbonate de

calcium. Les valeurs obtenues pour les ions Ca^{2+} échangeables sont moindres que celles de la méthode à l'acétate d'ammoniaque. Mais, tout de même, les valeurs obtenues sont très hautes, en tenant compte de la valeur de la capacité d'adsorption et du caractère alcalin du sol, ce qui montre que l'on doit tenir compte de la dissolution du carbonate de calcium, même dans ce cas. Dans le cas des sols salins les valeurs des ions Na^+ échangeables sont grandes, et surpassent les valeurs obtenues avec la méthode à l'acétate d'ammoniaque. La méthode ne fait pas déduction des sels sodiques solubles ainsi dans l'extrait au BaCl_2 l'on dose ensemble les ions Na^+ des sels de sodium soluble et les ions Na^+ échangeables.

5. Les valeurs obtenues par l'analyse isotopique des solutions en équilibre représentent mieux les propriétés des sols, aussi bien par rapport aux ions Ca^{2+} que les ions Na^+ . La présence des sels solubles et du carbonate de calcium ne sont pas des causes de perturbation. La méthode isotopique est donc, dans le cas des sols à haute teneur en sels et en carbonate de calcium, plus précise que les méthodes à ions étrangers, pourtant on doit la considérer aussi comme une méthode conventionnelle. Le rapport d'eau-sol employé est relativement haut. En traitant le sol avec une quantité d'eau multiple l'on dérange l'équilibre «initial» des cations échangeables et les cations de la solution du sol et nous produisons un équilibre correspondant aux circonstances de concentration changées. Ainsi l'on ne peut s'attendre à obtenir des données reproductibles et comparables que dans des conditions expérimentales identiques.

6. Les valeurs de pourcentage des ions Na^+ échangeables calculées d'après la formule de Richards à partir de l'extrait saturé caractérisent bien, à elles seules, les propriétés des horizons des sols à alcali. Mais leurs valeurs numériques diffèrent fortement des valeurs obtenues directement selon l'équation de Gapon. Les valeurs de Na^+ échangeable pourcent calculées selon la formule de Richards et l'équation de Gapon diffèrent entre elles par un facteur de multiplication constant. Les valeurs de Na^+ échangeable pourcent calculées selon l'équation de Gapon et celles obtenues avec la méthode à l'acétate d'ammoniaque sont relativement proches. Mais aussi dans ce cas l'on peut observer des écarts. La cause en est que nous avons pris «la constante d'équilibre» de l'équation de Gapon comme une valeur constante sans tenir compte des propriétés des sols, quoique sa valeur peut changer selon les propriétés de l'adsorbant, dans notre cas le sol.

Tableau 1. Quelques caractéristiques et analyses granulométriques des sols examinés. (1) Endroit de la prise d'échantillon. (2) Horizon, profondeur cm. (3) Salinité totale, %. (4) Acidité hydrolytique. (5) Sable et argile physiques.

Tableau 2. Analyse des extraits aqueux et des extraits de saturation des sols examinés. (1) Endroit de la prise d'échantillon. (2) Horizon, profondeur cm. (3) Extrait aqueux 1:5. (4) Extrait de saturation.

Tableau 3. Teneurs en ions Na^+ et Ca^{2+} échangeables et valeurs T des sols à alcali, obtenues par différentes méthodes. (1) Endroit de la prise d'échantillon et profondeur cm. (2) Na échangeable. (3) Ca échangeable. (4) Valeur T.

Tableau 4. Pourcentage du Na échangeable, calculé d'après la formule de Richards et, resp., de l'équation de Gapon. (1) Endroit de la prise d'échantillon et profondeur cm. (2) Selon la formule de Richards. (3) Selon l'équation de Gapon. (4) Calculé directement des données obtenues par la méthode à l'acétate d'ammoniaque.

Определение обменных катионов Ca^{2+} и Na^+ методом изотопной индикации и оценка его сравнением с другими методами

К. ДАРАБ и М. РЕДЛИ

Государственный Институт по Контролю за Качеством Почв и с. х. Продуктов и Научно-исследовательский Институт Почвоведения и Агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

Резюме

1. Провели сравнительные определения обменных катионов Ca^{2+} и Na^+ в солончаковой луговой почве, осолоделом корковом солонце, солончаке-солонце и солончаке методом изотопной индикации, ацетат-аммонийным и барие-хлоридным методами (последний является модифицированным методом Мелиха).

Исследованные образцы сильно отличались по общему содержанию воднорастворимых солей, углекислого кальция и по своему механическому составу.

2. Величины обменных катионов Ca^{2+} и Na^+ , полученные ацетат-аммонийным, BaCl_2 и изотопным методами в почвах, где не содержалось карбонатов кальция и содержание солей было незначительным, мало различались друг от друга.

3. Количество обменных ионов натрия, полученное ацетат-аммонийным методом, в случае высокого содержания солей в почве, при вычитании содержания натрия измеренного в насыщенной вытяжке, является реальным и близким по значению к величине обменных ионов натрия, определенных изотопным методом. В случае почв, содержащих большое количество карбонатов кальция количество ионов обменного кальция (измеренное в ацетат-аммонийной вытяжке — сатурационной вытяжке) из-за растворения CaCO_3 было довольно высоким, во многих случаях значительно превышало величину емкости поглощения.

4. При барие-хлоридном методе (модифицированный метод Мелиха) $\text{pH} = 8,1$ установленная в обменном растворе, препятствует растворению CaCO_3 в почвах, содержащих большое количество углекислой извести. Количество обменных ионов Ca^{2+} полученных этим методом ниже, чем при определении ацетат-аммонийным методом. Но все же полученные величины довольно высокие, если принять во внимание величину емкости поглощения почвы и характер ее засоления, а также и тот факт, что и в этом случае необходимо считаться с некоторым растворением карбонатов кальция. В засоленных почвах количество обменных ионов натрия выше, по сравнению с ацетат-аммонийным методом. Метод не корректирует растворимые соли натрия и, таким образом, в барие-хлоридной вытяжке одновременно измерялось количество ионов натрия растворимых солей и обменные ионы натрия.

5. Количество обменных ионов Ca^{2+} и Na^+ в случае изотопного мечения равновесных растворов, лучше всего отражает особенности и свойства почвы. Присутствие растворимых солей и карбонатов кальция не мешает определению. Таким образом, изотопный метод точнее для карбонатных почв и почв содержащих большое количество солей по сравнению с другими методами, основанными на вытеснении обменных ионов другими ионами, но все же остается конвенциональным методом. Определение проводится при сравнительно большом соотношении воды и почвы. Приводя почву в соприкосновение с водой, в количестве много раз превышающем вес почвы, нарушаем исходное равновесное состояние между обменными катионами и катионами почвенного раствора и устанавливаем равновесие, соответствующее условиям новой измененной концентрации. Воспроизводимость и сравнимость полученных данных возможна только при проведении опытов в одинаковых условиях.

6. Вычисленное по формуле Ричардса из насыщенной вытяжке количество обменного натрия в %, само по себе, хорошо характеризует свойства отдельных горизонтов засоленных почв. Цифровые величины, однако, сильно различаются от величин, полученных ацетат-аммонийным методом, а также от значений, полученных при вычислении по уравнению Гапона. Величины обменного натрия, вычисленные по формуле Ричардса и уравнению Гапона различаются друг от друга одним постоянным множителем. Количество обменного натрия в % рассчитанное по уравнению Гапона и определенное ацетат-аммонийным методом относительно близки по значению. Различие и дисперсия наблюдается и в этом случае. Причина этого заключается в том, что в уравнении Гапона «постоянная равновесия» не зависимо от свойств почвы при расчетах принимается за постоянную величину, хотя значение ее в зависимости от свойств адсорбента (в данном случае почвы) может изменяться.

Табл. 1. Данные некоторых химических анализов почвы и ее механический состав. (1) Место взятия образца. (2) Горизонт и глубина в см. (3) Общее количество солей в %. (4) Гидролитическая кислотность. (5) Физический песок и глина.

Табл. 2. Данные анализа водной и насыщенной вытяжки. (1) Место взятия образца. (2) Горизонт и глубина в см. (3) Водная вытяжка 1:5. (4) Насыщенная вытяжка.

Табл. 3. Количество обменных катионов натрия и кальция, а так же величина «Т», определенные в засоленных почвах различными методами. (1) Место взятия образца и глубина в см. (2) Обменный натрий. (3) Обменный кальций. (4) Величина «Т».

Табл. 4. Соразмерность величин обменного натрия в %, полученных по формуле Ричардса или по уравнению Гапона. (1) Место взятия образца и глубина в см. (2) Зависимость по Ричардсу. (3) Вычислением по уравнению Гапона. (4) Прямые расчеты из величин измеренных ацетатаммонийным методом.