

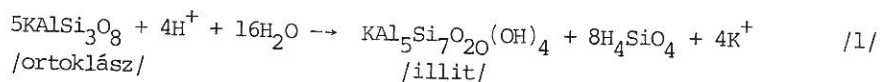
A savanyodás mineralógiai indikációi egyes hazai talajokban

RÓZSAVÖLGYI JÁNOS

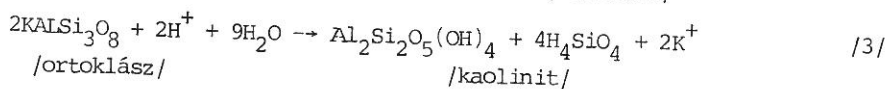
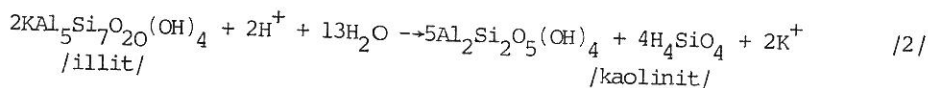
MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet, Budapest

Az utóbbi évtizedekben népgazdasági szintű gondná vált talajsavanyodás komplex jellege megköveteli, hogy a kémiai és biológiai aspektusok mellett a folyamatot kísérő és azt befolyásoló mineralógiai változásokat is megismerjük /STEFANOVITS és DOMBOVÁRINÉ, 1985; VÁRALLYAY Gy. et al., 1986/. Mivel a talajokat és alapkőzetüket alkotó ásványok bomlásánál, oldódásánál és újraképződésénél legfontosabb szerepe a H⁺-ionnak, vagyis a pH-nak van, várható, hogy a fokozódó savanyodás a talaj mineralógiai sajátásaiban is megnyilvánul.

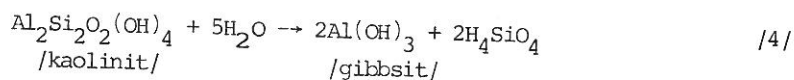
A pedo- és litoszférában túlsúlyban levő alumínium-szilikát ásványok rendszerint inkongruensen oldódnak, vagyis az oldat összetétele és koncentrációja eltér az eredeti ásvány sztöchiometrikus összetételétől, ahogy az alábbi sematikus reakció-egyenletekből kitűnik:



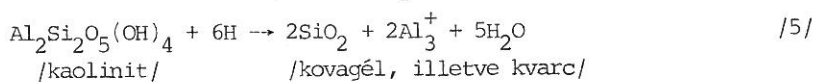
Saványúbb közegben az illit, vagy közvetlenül az ortoklász kaolinitté alakulhat:



A kaolinit tovább bomolhat gibbsitté:



Ha azonban a pH 5 alá csökken, az alumínium is oldatba megy, a kovasav pedig amorf vagy kriptokristályos SiO_2 -ként kiválik:



A Si > Al arányú inkogruens oldódás //1/-/4/ reakcióegyenletek/ Si < Al arányú inkogruens oldódásba ment át //5/ reakcióegyenlet/. A talajban rendszerint jelenlévő egyes szerves savak kelátképző hatása az alumínium és vas mobilizációját tovább fokozza /HUANG és KELLER, 1971/. Lényegében ez a folyamat megy végbe podzolosodáskor, ami a hazai talajokban természetes körülmények között viszonylag korlátozott jelenség. A légköri savas ülepedés és/vagy savanyú hatású műtrágyák tartós használata esetén azonban - mészmentes talajoknál - lokálisan és időlegesen kialakulhatnak 5 pH alatti kémhatások, ami az alumínium és vas kezdődő mobilizációját idézi elő.

Az oldatba ment hidratált Al^{3+} -ionok monomér és polimér hidroxialumínium-komplexekké hidrolizálódnak, vagy gibbsitként kicsapódnak, ha koncentrációjuk meghaladja ennek az ásványnak az oldhatósági szorzatát. Ha azonban a talajban 2:1 típusú expandáló agyagásványok is vannak, akkor a pozitív töltésű hidroxialumínium-komplexek nemcsak a kolloidok felületén kötődnek meg, hanem beépülnek a szemtítfélék interlamináris terébe, s önálló ásványfázisként nem jelennek meg. Ezt a talajsavanyodáskor lejátszódó folyamatot JACKSON "anti-gibbsit effektus"-ként írta le.

Anyag és módszer

Az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet talajbankjából 16 db olyan feltalajmintát választottunk ki, amelyek egyrészt reprezentálják a savanyú és savanyodásra hajlamos különböző talajokat és nagyobb tájegységeket, másrészt jelentősebb agyagtartalommal rendelkeznek /minimálisan 15 %/. Legnagyobb számban a barna erdőtalajok vannak képviselve /8 db/, mivel ezek rendszerint érzékenyek a savas behatásokra. A mészmentes, erősen kötött réti talajokat 3 minta képviseli. A fennmaradó 5 minta megoszlik a csernozjom, szikes, erubáz és láptalajok között. Területileg legnagyobb számban az Északi Középhegység és a Tiszántúl /6-6 db/ van képviselve. A Dunántúlt 4 minta reprezentálja. Összehasonlítás céljából vizsgálati anyagunkat négy geológiai eredetű, tokajhegyaljai lelőhelyű kaolinit, illit, bentonit és zeolit mintával egészítettük ki.

A mintákból az agyagfrakciót <0,002 mm/ hidrogén-peroxidos roncsolás után, iszapoló ülepítéssel választottuk le. Peptizálószerként ammónium-hidroxidot használtunk. Az agyagfrakciók aliquot részleteit magnéziummal és káliummal telítettük, majd üveglemezre ülepítettük. Az orientált mintákról készült röntgendiffraktométeres felvételeket /DRON-2,0 készülék/ STEFANOVITS /1955/ eljárása szerint értékeltük.

A talajokban és agyagfrakciójukban - par excellence talajsavanyodás esetén - mindig számolhatunk amorf, vagy kriptokristályos állapotú különféle Al-, Fe- és Si-vegyülettel, amelyek a diffraktométeres felvételeken közvetlenül és egyértelműen nem mutathatók ki. Az agyagfrakciókat ezért szelektív hatású oldószerekkel kezeltük, majd röntgenfelvételt készítve róluk, ezeket összehasonlítottuk a magnéziummal telített, kezeletlen agyagfrakciók röntgendiffraktogramjával. Az észlelhető változások alapján lehetőség volt az amorf és kriptokristályos vegyületek közvetett kimutatására.

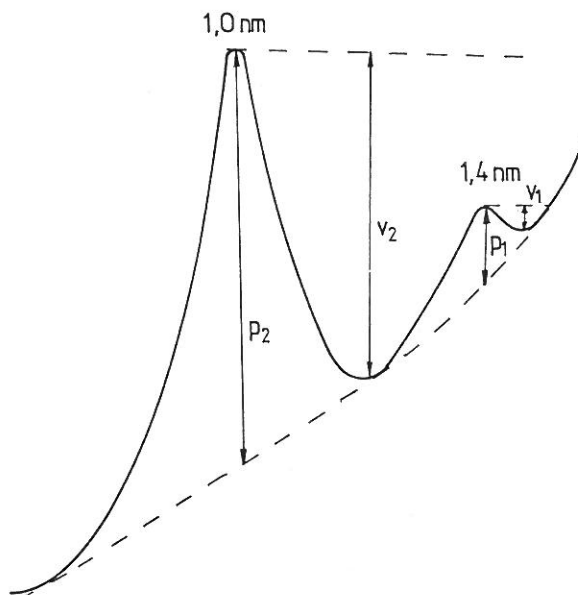
Szelektív hatású oldószerként McKEAGE és DAY /1966/ eljárása szerint ammónium-oxalátot és DIXON és JACKSON /1959/ eljárása szerint 400 °C izzítás után, forrásban lévő 0,5 N nátrium-hidroxidot használtunk. Előbbi el-

járással elsősorban vas- és alumíniumvegyületek, utóbbival az agyagásványok interlamináris terébe beépült alumínium- és szilíciumvegyületek is kioldhatók. A kezelések hatásosságának ellenőrzésére felhasználtuk STEFANOVITS /1955/ komplexon-III-mal oldható, ezen talajok szabad alumínium- és vastartalmára vonatkozó adatait.

Vizsgálati eredmények

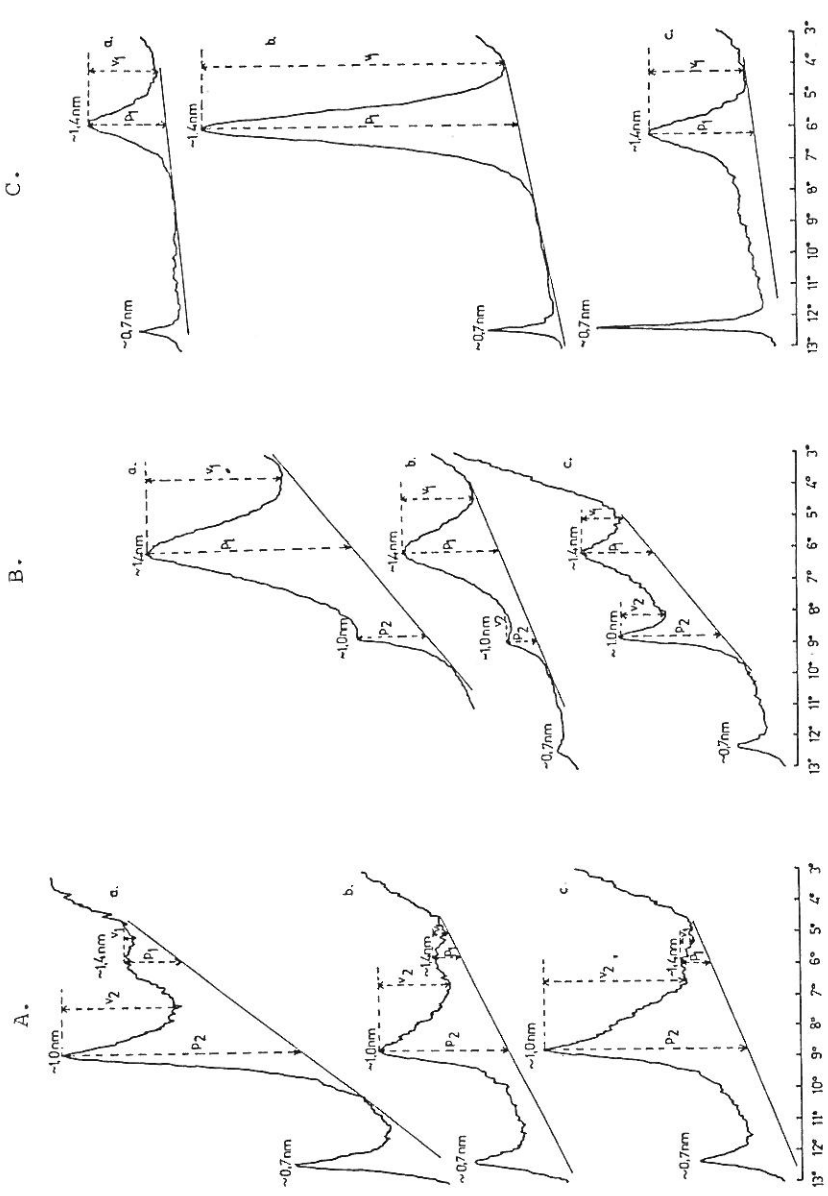
A szelektív hatású oldószerek előidézte változásokat a röntgendiffraktogramokon a kristályossági indexek /BISCAYE, 1965/ meghatározásával követtük nyomon. Lemértük az 1,4 nm-es csúcs kis szögterület felé eső "völgyének" mélységét v_1 és a csúcs magasságát p_1 az alapvonalától, majd ugyanazt elvégeztük az 1,0 nm-es csúcsonál is /1. ábra/. A v_1/p_1 és v_2/p_2 hányadosokat képezve megkaptuk az 1,4 nm-es és az 1,0 nm-es csúcs kristályossági indexét. Az indexek nagysága 1-től /ami a legjobban kristályosodott ásványfázisokra jellemző/ 0-ig változhat /ami a csúcs eltűnését jelzi. Az indexeket meghatároztuk a magnéziummal telített kezeletlen, az ammónium-oxaláttal és a nátrium-hidroxiddal kezelt minták diffraktogramjain, ahogy ezt példaként három mintánál a 2. ábrán bemutatjuk. Ezután a kezeletlen minta 1,4 nm-es és 1,0 nm-es csúcsának indexét kivontuk egyrészt az oxaláttal, másrészt a nátrium-hidroxiddal kezelt minták megfelelő indexeiből. Mivel a kezelések hatása, vagyis az amorf és kriptokristályos Al-, Fe- és Si-vegyületek kioldódása rendszerint a visszamaradó kristályos fázisok csúcsainak megnövekedésével járt, az indexek különbségei pozitív előjelűek. Ritkábban negatív előjelű különbségek is felleptek, ami azt jelzi, hogy az adott kezelés hatására a csúcs kristályossági indexe csökkent.

A különbségek nagyságának változását - úgy pozitív, mint negatív irányban - első közelítésként a kioldott Al-, Fe- és Si-vegyületek eltérő mennyi-



1. ábra

A BISCAYE-féle kristályossági indexek meghatározási sémája



2. ábra

A szelektív oldószerek hatása a röntgendiffraktogramokra. A. Ragályi agyagpermosódásos bama erdőtalaj. B. Szarvasi réti öntéstalaj. C. Rátkai-herceggöyösi bentonit. a/ Mg-mal telített kezeletlen minta; b/ ammónium-oxaláttal kezelt minta; c/ nátrium-hidroxiddal kezelt minta diffraktogramjai és v-, p-értékei

ségével magyarázzuk. A feltételezett kapcsolat verifikálására megvizsgáltuk, hogy a kristályossági indexek változása és a STEFANOVITS-féle szabad alumínium és vas mennyisége között van-e valamilyen összefüggés. Erre a SPEARMAN-féle rangkorrelációs együtthatókat /R/ használtuk fel. A módszer félkvantitatív jellegű értékét is tartalmazó adatsorok statisztikai elemzésére alkalmas, egyszerű és gyors eljárás. Számítása az alábbi képlettel történik:

$$R = 1 - \frac{6 \sum d^2}{n^3 - n} \quad /6/$$

ahol:

$\sum d^2$ = a rangkülönbségek négyzetösszege;
n = a rangsorolt minták száma.

Az R együtthatók szignifikancia próbájára a Student-féle t-eloszlást használtuk. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A kristályossági indexek változása és a szabad alumínium és vas mennyisége közötti rangkorrelációs együtthatók /R/

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Szabad alumínium	+0,09	+0,28	+0,29	+0,85 ^{XX}	-0,07	+0,47
Szabad vas	+0,47	+0,50	+0,66 ^X	-0,11	+0,21	+0,20
Al + Fe	+0,16	+0,56 ^X	+0,68 ^X	+0,25	+0,18	+0,29

^X 5 %-os; ^{XX} 1 %-os szinten szignifikáns

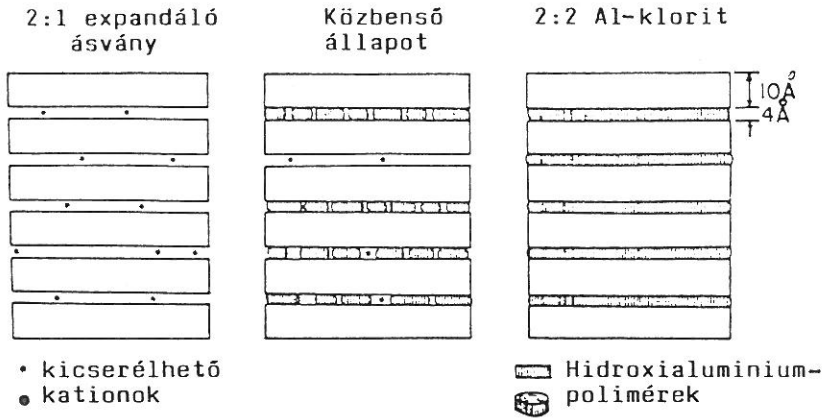
Jelmagyarázat:

1. Az 1,4 nm-es csúcs kristályossági indexének változása oxalátos kezelés hatására. 2. Az 1,0 nm-es csúcs kristályossági indexének változása oxalátos kezelés hatására. 3. Az 1,4 nm-es és 1,0 nm-es csúcsok kristályossági indexeinek együttes változása oxalátos kezelés hatására. 4. Az 1,4 nm-es csúcs kristályossági indexének változása nátrium-hidroxidos kezelés hatására. 5. Az 1,0 nm-es csúcs kristályossági indexének változása nátrium-hidroxidos kezelés hatására. 6. Az 1,4 nm-es és 1,0 nm-es csúcsok kristályossági indexeinek együttes változása nátrium-hidroxidos kezelés hatására.

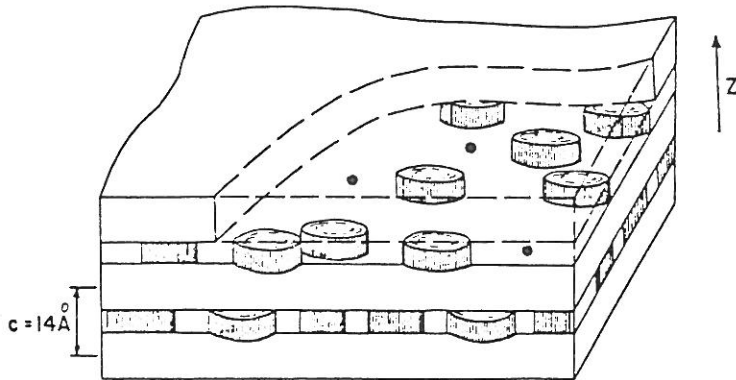
Ahogy a táblázat adataiból kitűnik, ammónium-oxalátos kezelésnél szignifikáns korreláció jelentkezik az 1,0 nm-es csúcs kristályossági indexének változása, továbbá az 1,0 nm-es és 1,4 nm-es csúcsok kristályossági indexeinek együttes változása, valamint a szabad alumínium + vas együttes mennyisége között. Az 1,4 nm-es és 1,0 nm-es csúcsok kristályossági indexeinek együttes változása és a szabad vas mennyisége között ugyancsak szignifikánsnak bizonyult a korrelációs együttható.

Nátrium-hidroxidos kezelésnél csak egy esetben kaptunk szignifikáns korrelációt, ami az 1,4 nm-es csúcs kristályossági indexének változása és a szabad alumínium mennyisége között lépett fel. A nátrium-hidroxidos kezelés az expandáló agyagásványok interlamináris terébe beépült hidroxialumínium-polimereket is oldja, amelyeknek fellépése a kezdődő talajsavanyodás egyik legfontosabb mineralógiai indikációja. Az "antigibbsit effektus" tehát a hazai talajokban is kimutatható. A folyamat sémája JACKSON nyomán a

3. ábrán látható. Ebből kitűnik, hogy a hidroxialumínium-polimerek beépülése kezdetben a kristályrács élekre koncentrálódik, a belső rácsrégiókban csak kevesebb kötődik meg. Ezzel párhuzamosan a kicserélhető kationok mennyisége lecsökken /közbenső állapot/. Szélsőséges esetben az interlamináris térben összefüggő alumíniumréteg alakul ki, s így végül Al-klorit jön létre. Savanyú és savanyodásra hajlamos hazai talajaink - vizsgálati adataink szerint - a közbenső állapotban vannak.



A közbenső állapot térbeli képe



3. ábra
Az "antigibbsit effektus" folyamat sémája

Irodalom

- BISCAYE, P., 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clays in the Atlantic and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 76. /7/ 803-832.
- DIXON, J. B. and JACKSON, M. L., 1957. Dissolution of interlayers from intergradient soil clays after preheating at 400 °C. *Science*. 129. 1616-1677.
- DIXON, J. B. and JACKSON, M. L., 1962. Properties of intergradient chlorite-expansible layer silicates of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26. 358-362.
- HUANG, W. H. and KELLER, W. D., 1971. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. *The American Mineralogist*. 56. 1082-1095.
- MCKEAGE, J. A. and DAY, J. H., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46. 13-22.
- STEFANOVITS P., 1955. A talajok szabad aluminiumtartalmának és vastartalmának meghatározása komplexonnal. *Agrokémia és Talajtan*. 4. 265-272.
- STEFANOVITS P. és DOMBÓVÁRI L-NÉ, 1985. A talajok környezeti tűrőképessége az agyagásványok ismerete alapján. XXII. Georgikon Napok. *Mezőgazdaság és környezetvédelem*. 326-337.
- VÁRALLYAY Gy., RÉDLY L-NÉ és MURÁNYI A., 1986. A légköri savas ülepedés hatása a talajra Magyarországon. *Időjárás*. 90. 169-180.