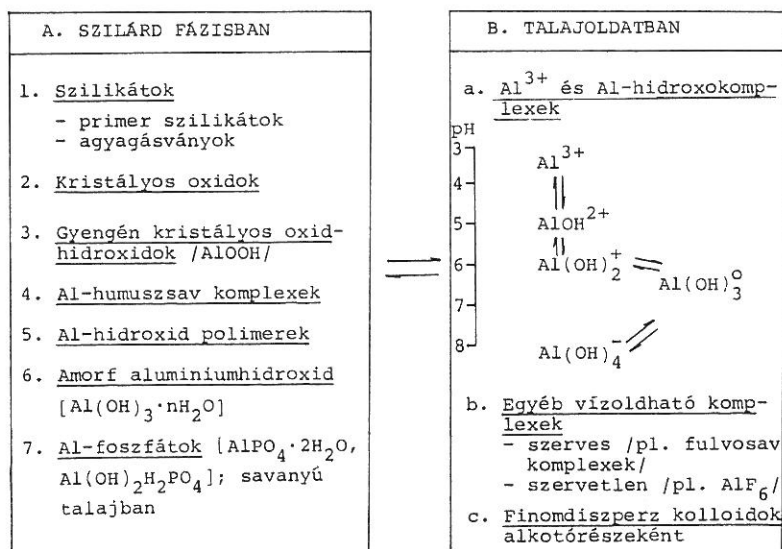


A szabad Al^{3+} és az Al-hidrokokomplexek mennyiségének számítása savanyú talajok folyadékfázisában

CSILLAG JULIANNA, FILEP GYÖRGY és PINTÉR ISTVÁN

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest és Agrártudományi Egyetem, Debrecen

Az alumínium különböző oldhatóságú vegyületekben /szilikátok, hidroxidok, foszfátok, stb./ fordul elő a talaj szilárd fázisában, s többféle ion illetve vízoldható komplex formájában lehet jelen a talajoldatban /1. ábra/. A különböző oldhatóságú Al-vegyületek jelenléte, illetve az Al-ionformák oldatbeli mennyisége a talaj szilárd- és folyadékfázisának sajátosságaitól /az



1. ábra

Az alumínium fontosabb vegyületformái a talajban /FILEP, 1989/

ásványi anyagok kémiai összetételétől, rácsszerkezetétől, felületi tulajdonságaitól, a szerves anyagok mennyiségétől és minőségétől, a talajoldat pH-jától, sókoncentrációjától, stb./ függ /BOLT és BRUGGENWERT, 1976; LINDSAY, 1979; BOHN et al., 1985; FILEP, 1988/. A mozgékony formák mennyisége, s a talajoldat Al-koncentrációja főként a kifejezetten savanyú és az ún. szódás szikes talajokban jelentős.

Ha a talaj kémhatása szélsőségesé válik, a felhalmozódott mozgékony alumínium nemcsak a talaj termékenységét rontja, hanem a talajvízbe és a táplálékláncba kerülve, súlyos környezeti ártalmak forrása is lehet /DRISCOLL et al., 1980; KING et al., 1981; WRIGHT, 1989/. A savanyító hatású műtrágyák nagyadagú alkalmazása, illetve a légköri savas ülepedés miatt fellépő talaj-savanyodás folyamatának egyik következménye a talaj Al-tartalmának részbeni mobilizálódása, oldatba kerülése /MC LEAN, 1976; ULRICH et al., 1980; Acidification today and tomorrow, 1982; BACHE, 1985/.

Az alumíniumnak a növényre gyakorolt toxikus hatását többen vizsgálták /PETTERSON és STRIED, 1989; AHLRICHS et al., 1990/. Néhány kutató /MOORE, 1974; PAVAN és BINGHAM, 1982; ALVA et al., 1986; RITCHIE, 1989/ feltételezi, hogy az Al-toxicitás főként a monomer formáknak / Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ /, illetve a többmagvú hidroxokomplexeknek /PARKER et al., 1988, 1989/ tulajdonítható, mások pedig több tényező együttes hatásában látják ennek a fő okát /WRIGHT et al., 1989/.

Dolgozatunk célja a talaj folyadékfázisában oldott alumínium mennyiségének meghatározása, és a különböző Al-formák /szabad hidratált Al^{3+} , egy- és kétmagvú hidratált hidroxokomplexek, s egyes ionpárok/ arányainak számítása, a talajoldat Al^{3+} -koncentrációjától és kémhatásától függően.

Anyag és módszer

A folyadékfázis kinyerése

A vizsgálatokhoz egy agyagbemosódásos barna erdőtalaj /Ragály/ A-szintjét választottuk. A talaj fontosabb kémiai és fizikai tulajdonságai a következők: pH/ H_2O / = 4,6; pH/KCl/ = 3,4; hidrolitos aciditás: 50,1; humusz: 3,06%; kationcserélő kapacitás: 19,0 me/100 g talaj; Arany-féle kötöttségi szám: 43; telítési százalék: 58; leiszapolható rész: 58,5 %; térfogattömeg: 1,39 g/cm³; pF-görbe: lásd 1. táblázat.

A talaj egy részének pH-ját a titrálási görbéből megállapított mennyiségű sósavval pH = 3,6-ra állítottuk be, majd /szárítás után/ mind az eredeti, mind a savval kezelt talajból különböző nedvességtartalmú mintákat, különböző talaj:víz arányú szuszpenziókat és telítési talajpépet készítettünk. A jellemző nedvességállapotoknak /pF 0; 2,3; 3,4/ megfelelő vízmennyiséget a pF-görbe alapján állapítottuk meg.

A folyadékfázis elválasztására többféle megoldást alkalmaztunk.

a/ Az 1:10, 1:5, 1:2,5 és 1:2 arányú szuszpenziókat szűrtük;

b/ Az 1:1 arányú szuszpenziót és a telítési talajpépet 5 bar /500 kPa/ nyomásnak megfelelő fordulatszámmal /2800-3000 fordulat/perc Beckman J2-21 típusú centrifugában, JA-10 szögrotort alkalmazva/ centrifugáltuk;

c/ A VK_{max} /pF = 0/ vagy annál kisebb nedvességtartalmú talajoknál pedig az általunk kifejlesztett centrifugacsövet alkalmaztuk, 15 bar /1500 kPa/ = pF 4,2 szívóerőt létrehozó fordulatszámot /5000-5400 fordulat/perc/ biztosítva. /A centrifugálás időtartama 3 óra./ A speciális centrifugacsövet a Beckman-féle centrifugacső átalakításával készítettük. A cső alsó harmadába egy teflonállványra erősített 8 mm vastag perforált teflonlemez helyezettünk. A teflonlemez Schleichert-Schüll 597 1/2 szűrőpapírral lefedtük, majd rátettük a zsákszerűen kialakított poliamid szitaszövetbe töltött nedves talajt.

Igy a talajoldat a cső alsó harmadában, a teflonlemez alatt gyűlt össze. A talaj nedvességtartalmától függően 2-6 db cső volt szükséges megfelelő mennyiségű oldat kinyeréséhez.

Az oldatok pH-ját Metrohm kombinált üvegelektroddal, a savanyú talajból nagyobb mennyiségben oldatba kerülő Ca-, Mg-, Na-, K-, Al-, Mn- és Si-koncentrációját plazma emissziós spektrometriás /ICP/ módszerrel, a Cl⁻ és SO₄²⁻ koncentrációját pedig argentometriás titrálással, ill. gravimetriásan határoztuk meg.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a leírtak szerint elkészített centrifugacső megköt-e alumíniumot. Ezért a csővekbe különböző koncentrációjú AlCl₃-oldatot öntöttünk, és a talaj centrifugálási idejének megfelelő 3 óra állás után mértük az oldatok Al-koncentrációját.

A szabad hidratált Al³⁺ és a hidratált Al-hidroxokomplexek mennyiségét számító program

A talajoldat kémiai összetételének, pH-jának, az Al-hidroxokomplexek /AlOH²⁺; Al(OH)₂⁺; Al(OH)₃⁰; Al(OH)₄⁻; Al₂(OH)₂⁴⁺/ hidrolízis állandóinak, és a fontosabb ionpárok /CaSO₄⁰; MgSO₄⁰; NaSO₄⁻; AlSO₄⁺; MnSO₄⁰/ asszociáció állandóinak ismeretében, fokozatos közelítéssel számítottuk az Al-ionformák koncentrációját és aktivitását.

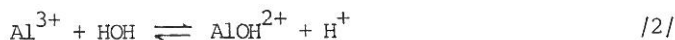
Ehhez az ionösszetétel számítására használt korábbi modellünket /CSILLAG és DARAB, 1985/ az Al-ionformákat számító szubrutinnal /ALU/ kellett kiegészíteni. A módosított programot IBM PC számítógépre PASCAL programnyelven készítettük.

Az ALU szubrutin a szabad Al³⁺-iont, az egy- és kétmagvú Al-hidroxokomplexeiket, és az AlSO₄⁺ ionpárt veszi figyelembe. A kétmagvú komplextől eltekintve, a tömegmérleg egyenlet:

$$[Al^{3+}]_t = [Al^{3+}]_f + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^0] + [Al(OH)_4^-] + [AlSO_4^+] \quad /1/$$

ahol: t = az alumínium mért, összes /total/ koncentrációja mol/literben;
f = a komplexben nem kötött, szabad /free/ alumínium koncentrációját jelöli mol/literben.

Az Al-hidroxokomplexek koncentrációját a hidrolízis egyenletek alapján lehet kifejezni. Az AlOH²⁺ komplex esetén például:



A hidrolízis állandó pedig:

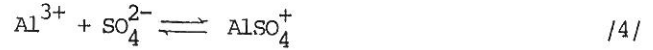
$$K_h = \frac{[AlOH^{2+}] \cdot \gamma_{AlOH^{2+}} \cdot (H^+)}{(Al^{3+})_f}$$

$$\text{s ebből } [AlOH^{2+}] = \frac{K_h \cdot (Al^{3+})_f}{\gamma_{AlOH^{2+}} \cdot (H^+)} \quad /3/$$

ahol: [] = ionkoncentrációt jelöl mol/literben;
() = az ionaktivitás mol/literben;
K_h = az Al³⁺-ion első hidrolízis /protolízis/ állandója;
γ = a Davies-egyenlettel /DAVIES, 1962; SPOSITO, 1981/ számított aktivitási koefficiens.

Az oldat mért pH-jából számított H^+ aktivitást konstansnak tekintettük.

Az $AlSO_4^+$ ionpár koncentrációjának számításánál pedig az alapegyenlet:



Az ionpár-képződésre jellemző asszociációállandó K_a / ezért:

$$K_a = \frac{[AlSO_4^+] \cdot \gamma_{AlSO_4^+}}{(Al^{3+})_f (SO_4^{2-})_f}, \text{ azaz}$$

$$[AlSO_4^+] = \frac{K_a \cdot (SO_4^{2-})_f (Al^{3+})_f}{\gamma_{AlSO_4^+}} \quad /5/$$

Ha az Al-hidroxokomplexek és az $AlSO_4^+$ ionpár koncentrációját - a hidrolízis állandók és az asszociáció állandó számértékeit felhasználva - a tömegmérleg egyenletbe helyettesítjük, az /1/ összefüggés az alábbi formában írható /LINDSAY, 1979/:

$$[Al^{3+}]_t = (Al^{3+})_f \cdot \left\{ \frac{1}{\gamma_{Al^{3+}}} + \frac{10^{-5,02}}{\gamma_{AlOH^{2+}} \cdot (H^+)} + \frac{10^{-9,30}}{\gamma_{Al(OH)_2^+} \cdot (H^+)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{10^{-14,99}}{\gamma_{Al(OH)_3^0} \cdot (H^+)^3} + \frac{10^{-23,33}}{\gamma_{Al(OH)_4^-} \cdot (H^+)^4} + \frac{10^{3,20} \cdot (SO_4^{2-})_f}{\gamma_{AlSO_4^+}} \right\} = (Al^{3+})_f \cdot Q \quad /6/$$

Ha a kétmagvú hidroxokomplex koncentrációját is figyelembe vesszük, a tömegmérleg egyenlet a következőképpen módosul:

$$[Al^{3+}]_t = (Al^{3+})_f \cdot Q + 2[Al_2(OH)_2^{4+}], \text{ vagyis, mivel} \quad /7/$$

$$[Al_2(OH)_2^{4+}] = \frac{K_h (Al^{3+})_f^2}{\gamma_{Al_2(OH)_2^{4+}} \cdot (H^+)^2}, \quad /8/$$

$$[Al^{3+}]_t = Q \cdot (Al^{3+})_f + 2 \cdot \frac{10^{-7,5}}{\gamma_{Al_2(OH)_2^{4+}} \cdot (H^+)^2} \cdot (Al^{3+})_f^2 \quad /9/$$

$$\underbrace{\quad}_c \quad \underbrace{\quad}_b \cdot \underbrace{\quad}_x \quad + \quad \underbrace{\quad}_a \quad \cdot \quad \underbrace{\quad}_x^2$$

A $c = bx + ax^2$ alakú másodfokú egyenlet gyöke $/x\text{-értéke}/$ a szabad Al^{3+} aktivitás. A kapott $(Al^{3+})_f$ felhasználásával ezután számítható a szabad Al^{3+} , a hidroxokomplexek és az $AlSO_4^+$ ionpár koncentrációja.

Az iterációs számítás menete. - Először a mért koncentrációkból és a pH-ből - a H^+ - és OH^- -ionokat is figyelembevéve - számítjuk az oldat ionerősségét, az ionpárkoncentrációkat, a szabad, hidratált ionok koncentrációját és aktivitását /lásd CSILLAG és DARAB, 1985/, majd a szabad ionok és a töltést hordozó ionpárok koncentrációjából az oldatok módosított ionerősségét. Az ALU szubrutinban ezután, a módosított ionerősség felhasználásával kiszámítjuk az Al-ionformák aktivitási koefficienseit, majd ezeket és a szabad SO_4^{2-} -ionok aktivitását beírva a /6/, illetve /9/ egyenletbe, megkapjuk a szabad Al^{3+} aktivitás értékét. Ennek felhasználásával, a /3/, /5/ és /8/ egyenletnek megfelelően kifejezzük az Al-hidroxokomplexek és a szabad Al^{3+} ion koncentrációját, majd az $AlSO_4^+$ ionpár koncentrációjának levonásával a szabad SO_4^{2-} koncentráció módosított értékét. Végül a töltéssel rendelkező ionformák koncentrációja alapján megadjuk az új ionerősséget. A modell második ciklusában már ez a korrigált ionerősség szolgál az aktivitási koefficiensek, illetve az ionpárok látszólagos disszociáció állandóinak, majd az ionpárok és a szabad ionok koncentrációjának, illetve aktivitásának számításához. A töltést hordozó komponensek koncentrációjából adódó újabb ionerősség lesz ismét az ALU szubrutin bemenő adata.

Az iteráció során mindegyik szabad ion koncentrációja egy adott értékhez tart, az eljárás konvergens. A számítás akkor fejeződik be, ha a két utolsó ciklusban számított szabad ion koncentrációk különbsége minden ionnál elhanyagolható. A leállási feltétel figyelése hasonlóan történik, mint az alapmodellnél /CSILLAG és DARAB, 1985, /9/ és /10/ egyenlet/, azzal az eltéréssel, hogy a jelenlegi modellben az $f(n)$ függvény egyszerűbb:

$$f(n) = I_t \cdot 10^{-3} \quad /10/$$

ahol I_t = a mért koncentrációkból számított, nem korrigált ionerősség. Eddigi adataink szerint max. 15 ciklus után elérhető a kívánt pontosság.

Az eredmények és értékelésük

A talajoldat kinyerésekor bekövetkező Al-vesztesség kiküszöbölése

Mivel a korábban használt túlnyomásos szűrőberendezés /CSILLAG és RÉDLY, 1989/ celofán membránja 18 mg/l Al- és 2 mg/l Al-koncentrációjú oldatokból megkötötte az alumínium 26 %-át, a módszer a savanyú talajok folyadékfázisában oldott alumínium mennyiségének tanulmányozásánál nem volt alkalmazható. A módosított Beckman centrifugacső azonban - megfelelő előkezelés után - lehetővé tette a növény számára hasznosítható nedvesség /a hervadáspontnál kisebb erővel kötött oldatfrakciók/ kémiai összetételének vizsgálatát a változó nedvességtartalmu savanyú talajokban is.

Az $AlCl_3$ modelloldatokkal végzett kísérlettel megállapítottuk, hogy a teflonbetét 18 mg/l Al-koncentráció esetén 9 %-kal, 2 mg/l esetén pedig 34 %-kal csökkenti az oldat Al-tartalmát. Ezért minden centrifugálás előtt a teflonbetéteket egy éjszakán át 1 N HNO_3 -oldatba tettük, majd kb. egy hétig naponta friss desztillált vízzel kiöblítettük és áztattuk. Amikor már a desztillált víz pH-értéke 24 órás áztatás után nem csökkent, a betéteket megszáritottuk.

Az ily módon előkészített centrifugacsövekbe töltött 0,2-240 mg/l Al-koncentrációjú $AlCl_3$ -oldatok 3 óra állás utáni Al-tartalmát az eredeti mennyiségek függvényében, az $y = -0,3 + 1,004 x$, $/R^2 = 0,9997^{***}$, $n = 32/$ regressziós egyenlet fejezi ki. Ez azt jelenti, hogy széles koncentráció-tartományban nem kell az alumínium megkötődésével számolni.

A 6 mg/l-nél kevesebb alumíniumot tartalmazó oldatoknál viszont a veszteség így sem elhanyagolható. A mért Al-koncentrációt azonban /a talajoldatokéval megegyező pH-ra beállított modelloldatoknál tapasztalt csökkenést figyelembevéve/ kalibrációs görbe segítségével ezeknél is korrigálni lehet. A 4,6 pH-jú eredeti talajból kinyert kis Al-koncentrációjú három talajoldat esetén például /lásd 2. ábra o-rel jelölt pontjai/ 0,6 mg/l-rel kellett növelni a mért Al-koncentrációt.

Kimutattuk, hogy a centrifugálással nyert 1:1 arányú vizes kivonatok és a talajoldatok pH-ja - néhány kiugró értéktől eltekintve - a párhuzamos vizsgálatokban nem tér el lényegesen /1. táblázat/.

1. táblázat

A centrifugált talajoldatok és vizes kivonat pH-jának reprodukálhatósága

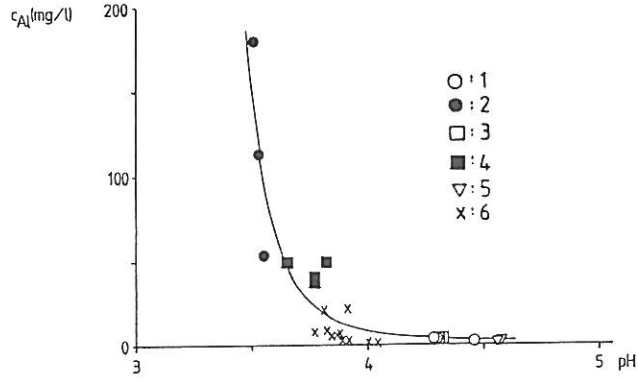
/1/ Centrifugacső	/2/ Talaj: oldat arány, ill. pF-érték	/3/ Sorozat száma	\bar{x}	s	CV %				
a/ Eredeti Beckman centri- fugacső	1:1	1	3,76	0,019	0,50				
		2	3,74	0,022	0,59				
b/ Módosított Beckman centrifugacső	pF 0	1	3,81	0,027	0,70				
b/ Módosított Beckman centrifugacső	pF 0,8	1	3,69	0,096	2,61				
		2	3,63	0,010	0,28				
b/ Módosított Beckman centrifugacső	pF 2,3	1	3,63	0,067	1,84				
		2	3,56	0,015	0,42				
b/ Módosított Beckman centrifugacső	pF 2,7	1	3,51	0,044	1,24				
		2	3,55	0,014	0,39				
		3	3,51	0,064	1,83				
pF	0,0	0,4	1,0	1,5	2,0	2,3	2,7	3,4	4,2
$\theta_{v, \%}$	53,0	52,6	47,6	44,2	39,7	37,6	33,3	27,3	16,8

Megjegyzés: 1,2,3: az ismétlések sorszáma; n = 6 /az egy sorozatban nyert oldatok száma/; \bar{x} = a mért pH-értékek középértéke; s = szórás; CV % = variációs koefficiens; $\theta_{v, \%}$ = a talaj nedvességtartalma /térfogat %/

A folyadékfázis összetételének változása a pH-tól és a nedvességtartalomtól függően

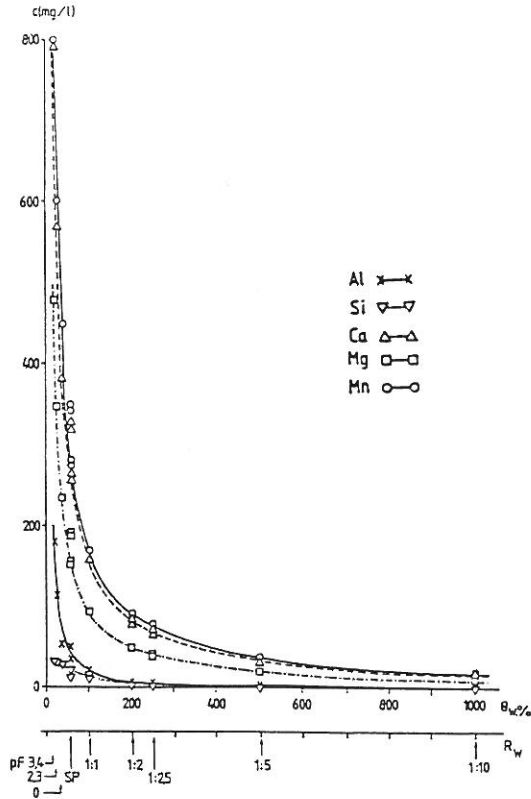
Méréseink szerint a talaj kémhatásának csökkenésekor a vizsgált ionok koncentrációja jelentősen nő az oldatban. A ragályi talaj A-szintjénél ennek sorrendje a következő: Mn > Ca > Mg > Al > Na > K > Si. Az elemek koncentrációja a talaj folyadékfázisában az alumíniumhoz /2. ábra/ hasonlóan, pH < 4,5 esetén a pH csökkenésével közel exponenciálisan emelkedik, az

$y = a \cdot e^{-bx}$ összefüggésnek megfelelően. A paraméter-becsléseket az egyenlet linearizálásával végeztük /elemenként 27 db adatpárra/, és a



2. ábra

Al-koncentráció a ragályi talaj folyadékfázisában az oldat kémhatásától függően /1, 3, 5: talajoldatok, telítési kivonatok, vizes kivonatok az eredeti, illetve 2, 4, 6: a lesavanyított talajból/



3. ábra

A vizsgált komponensek koncentrációja különböző talaj:víz arány esetén a lesavanyított talaj folyadékfázisában /jelmagyarázat: lásd 4. ábra/

$$c_{\text{Al}} = 3,8 \cdot 10^7 \cdot e^{-3,88 \text{ pH}}, /R^2 = 0,61^{***}/$$

$$c_{\text{Mn}} = 1,9 \cdot 10^{10} \cdot e^{-4,93 \text{ pH}}, /R^2 = 0,87^{***}/$$

$$c_{\text{Ca}} = 4,0 \cdot 10^7 \cdot e^{-3,31 \text{ pH}}, /R^2 = 0,69^{***}/$$

$$c_{\text{Mg}} = 2,0 \cdot 10^7 \cdot e^{-3,27 \text{ pH}}, /R^2 = 0,67^{***}/$$

összefüggéseket kaptuk. /A "c" mg/l-ben kifejezett koncentrációkat jelent./

A lesavanyított talajnál a nedvességtartalom csökkenésével, illetve a talaj:víz arány szűkülésével is jelentősen nőtt a különböző elemek koncentrációja /3. ábra/. Az elemenként 20 adatpárral végzett számítás a következő hiperbolikus összefüggésekhez vezetett:

$$c_{\text{Al}} = 4,1 + 1,4 \cdot 10^3 \{ 1/(\theta_w - 12,2) \}, /R^2 = 0,97^{***}/$$

$$c_{\text{Mn}} = 90,5 + 6,3 \cdot 10^3 \{ 1/(\theta_w - 12,2) \}, /R^2 = 0,87^{***}/$$

$$c_{\text{Ca}} = 79,5 + 6,2 \cdot 10^3 \{ 1/(\theta_w - 12,2) \}, /R^2 = 0,89^{***}/$$

$$c_{\text{Mg}} = 46,1 + 3,8 \cdot 10^3 \{ 1/(\theta_w - 12,2) \}, /R^2 = 0,90^{***}/$$

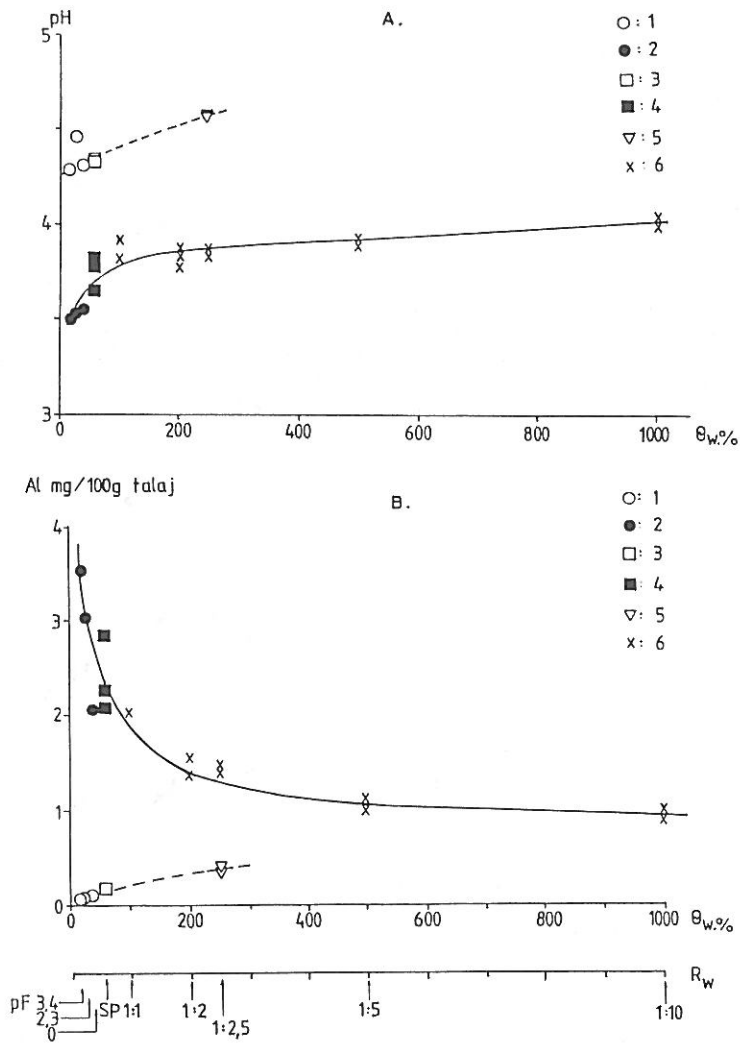
$$c_{\text{Si}} = 6,8 + 2,7 \cdot 10^2 \{ 1/(\theta_w - 12,2) \}, /R^2 = 0,64^{***}/$$

ahol θ = a talaj nedvességtartalma tömeg %-ban, a 12,2 /= konst./ pedig a $pF_{4,2}$ nek megfelelő nedvességtartalom a vizsgált talajnál. /Az ábrákon a regressziós egyenletek görbéit nem tüntettük fel./

Az oldatok H^+ aktivitása - a logaritmikus összefüggésből adódóan - a nedvességtartalom növekedésével nagyobb mértékben csökkent a lesavanyított talaj esetén, mint az eredeti talajnál /4A. ábra/. Részben ezzel függ össze az is, hogy az egységnyi tömegű talajból kioldott alumínium mennyisége a nedvességtartalom növekedésével csak az eredeti talajnál lett több /4B ábra/. Az alumínium oldatba jutásánál tehát a H^+ aktivitás változásának jóval nagyobb szerepe van, mint a nedvességtartalomnak.

Az Al-ionformákat számító modell megbízhatóságát igazolja, hogy a szabad Al^{3+} és az OH^- aktivitás értékek szorzata $/pIAP = -\lg\{(Al^{3+})(OH^-)^3\}/$, a MURÁNYI és NÉMETH /1990/ által vizsgált gagyvendégi talaj különböző kezelése után nyert 1:2,5 arányú vizes kivonatainak adataiból számítva, a pH 5 és 6 közötti tartományban 31,4 - 32,8-nak adódott, ami jól egyezik a gibbsit $/\gamma-Al(OH)_3/$ oldhatósági szorzatára SILLÉN és MARTELL /1964/ által megadott 31,15 - 33,05 értékkel. Az eredeti és a lesavanyított ragályi talaj nagyszámu mintájánál azonban pH 3,5 és 4,6 között ennél kisebb ionaktivitási szorzatokat kaptunk $/pIAP = 33,0 - 35,1/$. Ezzel összhangban az alumínium potenciál $/\lg(Al^{3+})_f + 3 \text{ pH}/$ a lesavanyított talajnál 6,9 és 7,9 között változott. Mivel ez a gibbsitnek megfelelő 8,04 érték /LINDSAY, 1979; FILEP, 1988/ alatt van, azt jelenti, hogy a vizsgált talajoldatok gibbsitre nézve telítetlenek. A különböző nedvességtartalmú eredeti talaj oldataiban és kivonataiban a $\lg(Al^{3+})_f + 3 \text{ pH}$ értéke 8,2 és 9,0 közé esett, ami az amorf $Al(OH)_3$ -nak megfelelő értékhez /9,66 /LINDSAY, 1979// hasonlítható, azonban annál lényegesen kisebb.

Ideális rendszerben az ionaktivitási szorzat konstans, mi azonban szignifikáns pH-függést tapasztaltunk. A lesavanyított talajnál a $pIAP$ /pH 3,5-3,9 tartományban/ 35,1 és 34,1 között, az eredeti talajnál pedig /pH 4,3-4,6 esetekben/ 33,7 és 33,0 között változott. A pH csökkenésével a $pIAP$ minden esetben növekedett a $pIAP = 39,85 - 1,41 \text{ pH}$ $/R^2 = 0,98^{***}, n = 33/$ egyenlet-



4. ábra
 A talaj folyadékfázisának pH-ja /A/ és a kioldott Al mennyisége /B/ a tömeg %-ban kifejezett nedvességtartalomtól / θ_w , %/, illetve a talaj: víz aránytól / R_w / függően. SP: telítési %, 1, 3, 5: talajoldatok, telítési kivonatok, vizes kivonatok az eredeti, illetve, 2, 4, 6: a lesavanyított talajból

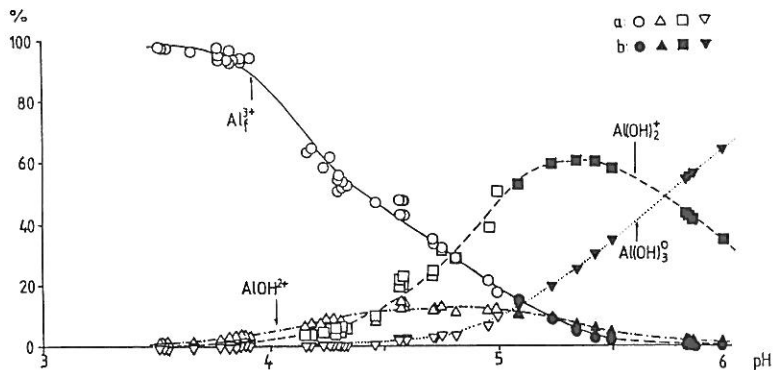
nek megfelelően. Ehhez hasonló eredményre jutottak MISRA és munkatársai /1974/ is. Különböző talajok 1:2,5 arányú vizes és sósavas kivonatainál, pH 3 és 6 között, a $pIAP = 40,98 - 1,66 \text{ pH}$, $|R| = 0,96$ összefüggést kapták. A gibbsithez viszonyítva /pH < 4,5 alatt/ mutatkozó Al-telítetlenségre azonban nem találtak kielégítő magyarázatot.

RICHBURG és ADAMS /1970/ a $pIAP$ -pH összefüggésre, pH = 4,4-5,6 intervallumban, homokos vályogtalajoknál -1,33 és -1,39, agyagos vályog esetén pedig -1,61 iránytangenst számított. Ha az $Al_6(OH)_3^{+5}$ polimer hidroxokomplex jelen-

létét is feltételezték, a szorzat pH-függése gyakorlatilag megszűnt /ekkor az iránytangens $-0,27$ és $-0,31$ közé esett/, de így az eredetileg $31,1 - 33,0$ pIAP, $34,1$ és $34,6$ közötti értékre változott. Ezzel a számítási módszerrel MISRA és munkatársai /1974/ is a meredekség csökkenését és a pIAP értékek növekedését tapasztalták.

LINDSAY /1979/ és BACHE /1986/ szerint a kisebb oldhatósági szorzat azal magyarázható, hogy szilikátok jelenlétében pH = 5 alatt kisebb lesz az Al^{3+} -koncentráció az oldatban, mint a gibbsittel egyensúlyban. /A feltételezés bizonyításához azonban további vizsgálatokra van szükség./

Az Al-ionformák pH-tól függő megoszlása az általunk vizsgált talajoldatokban jól egyezik a szakirodalomban /NAIR és PRENZEL, 1978; WRIGHT, 1989/ a gibbsittel egyensúlyban lévő Al-oldatokra közölt tendenciákkal /5. ábra/. Ennek megfelelően a pH csökkenésével nő a szabad Al^{3+} -ionok koncentrációja, a pH növekedésével viszont az egyre nagyobb OH^- -tartalmú hidroxokomplexek kerülnek túlsúlyba. Az $Al(OH)_4^-$ és az $Al_2(OH)_7^{4-}$ hidroxokomplexek mennyisége a vizsgált talajoknál - a figyelembe vett pH-tartományban - elhanyagolható volt.



5. ábra

A szabad Al^{3+} és az Al-hidroxokomplexek koncentrációja az összes oldott Al^{3+} /pAl = 2 - 6/ százalékában az oldat pH-jától függően /FILEP et al., 1990/ a/ ragályi talaj adataiból; b/ gagyvendégi talaj adataiból /MURÁNYI és NÉMETH, 1990/ számítva

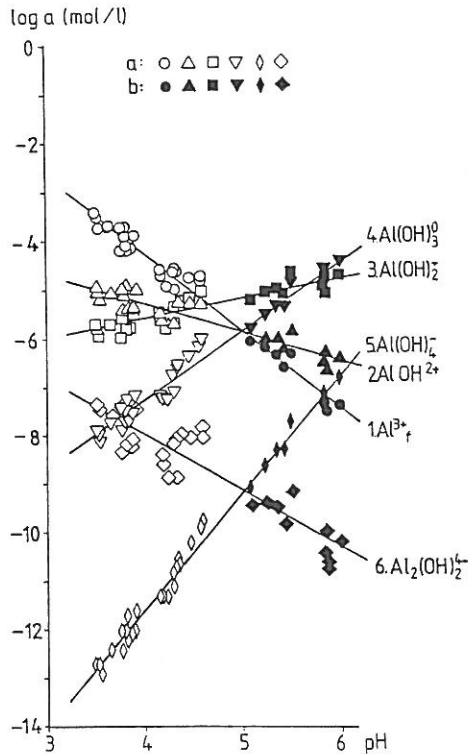
Mivel az 5. ábra csak az egyes Al-ionformák pH-tól függő százalékos megoszlását mutatja, kiszámítottuk a mennyiségeket tükröző \log aktivitás - pH összefüggéseket is. Az 5. és 6. ábra azt mutatja, hogy pH 3,5-4,6 között az Al^{3+} , az $AlOH^{2+}$ és $Al(OH)_2^+$, pH = 5,0-6,0 között pedig az $Al(OH)_2^+$ és az $Al(OH)_3$ hidroxokomplex a domináns a talajoldatban.

A szabad Al^{3+} -aktivitás logaritmusának pH-függését mutató regressziós egyenlet: $\lg (Al^{3+})_f = 2,1 - 1,58 \text{ pH}$, azonban - az előző számításokkal összehangban - jelentősen eltér a gibbsitre érvényes hasonló összefüggéstől: $\lg (Al^{3+}) = 8,04 - 3 \text{ pH}$ /LINDSAY, 1979/.

REUSS és munkatársai /1990/ feltételezik, hogy a mért és az elméleti oldhatóság közötti eltérés, illetve a gibbsitnek megfelelőnél kisebb iránytangens kinetikai gátló tényezőkre, és/vagy kisebb oldhatóságú Al-ásványok jelenlétére vezethető vissza.

A monomer Al-hidroxokomplexek aktivitása és a pH közötti kapcsolat illesztett egyenesének iránytangense /6. ábra/ negatív értéktől, az OH^- -tartalom növekedésével pozitív irányba változik, hasonlóan a LINDSAY /1979/ ál-

tal gibbsitre számított stabilitási vonalakhoz, azaz $\lg(\text{AlOH}^{2+}) = 3,02 - 2 \text{ pH}$; $\lg(\text{Al}(\text{OH})_2^+) = -1,26 - \text{pH}$; $\lg(\text{Al}(\text{OH})_3^0) = -6,95$ /tehát nem függ a pH-tól/; $\lg(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = -15,29 + \text{pH}$. A talajoldat összetételéből számított egyeneseknek a tengelymetszete azonban, a $\lg(\text{Al}^{3+}) - \text{pH}$ vonallal egyezően, minden esetben 6 egységgel, iránytangensük pedig 1,4-del kisebb, mint a gibbsittel egyensúlyban lévő oldatok esetén.



6. ábra

A szabad Al^{3+} -ionok és az Al-hidroxo-komplexek aktivitása a talaj folyadék-fázisának kémhatása függvényében ($n = 37$). a-b: lásd 5. ábra. 1. $y = 2,1 - 1,58x$, $R^2 = 0,98^{***}$; 2. $y = -2,9 - 0,58x$, $R^2 = 0,85^{***}$; 3. $y = -7,2 + 0,42x$, $R^2 = 0,74^{***}$; 4. $y = -12,9 + 1,42x$, $R^2 = 0,97^{***}$; 5. $y = -21,2 + 2,42x$, $R^2 = 0,99^{***}$; 6. $y = -3,3 - 1,17x$, $R^2 = 0,85^{***}$

Összefoglalás

A talaj folyadékfázisának és vizes kivonatának összetételét, illetve a különböző Al-ionformák megoszlását tanulmányoztuk a kémhatás és nedvességtartalom függvényében. A természetes nedvességállapotú talajból a növény számára hasznosítható talajoldat-frakciók kinyerését az általunk módosított centrifugálásos eljárással végeztük. Az Al-ionformák megoszlásának és aktivitásának számítására korábbi számítógépes modellünk irodalmi adatok alapján továbbfejlesztett változatát használtuk.

Kimutattuk, hogy a talaj pH-jának és nedvességtartalmának csökkenésekor a folyadékfázis összes Al-tartalma jelentősen nő, s a talaj savanyodásakor az Al^{3+} és a monomer Al-hidroxokomplexek $[\text{Al}^{3+}, \text{AlOH}^{2+}, \text{Al}(\text{OH})_2^+]$ fokozatosan túlsúlyba kerülnek. A 4,6 pH-nál savanyúbb talajok folyadékfázisában az $(\text{Al}^{3+})(\text{OH}^-)^3$ ionaktivitási szorzat és a szabad Al^{3+} -ionok aktivitása kisebbnek adódott, mint a gibbsittel egyensúlyban lévő oldatban. Ennek részletes magyarázata további vizsgálatokat igényel.

Irodalom

- Acidification Today and Tomorrow, 1982. A Swedish study prepared for the 1982 Stockholm Conference on the Acidification of the Environment. Ministry of Agriculture, Stockholm.
- AHLRICHS, J. L. et al., 1990. Rapid bioassay of aluminium toxicity in soil. *Plant and Soil*. 122. 279-285.
- ALVA, A. K. et al., 1986. Relationships between root length of soybean and calculated activities of aluminium monomers in solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50. 959-962.
- BACHE, B. W., 1985. Soil acidification and aluminium mobility. *Soil Use and Management*. 1. 10-14.
- BACHE, B. W., 1986. Aluminium mobilization in soils and waters. *Journal of the Geological Society, London*. 143. 699-706.
- BOHN, H. L., MC NEAL, B. L. and O'CONNOR, G. A., 1985. *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- BOLT, G. H. and BRUGGENWERT, M. G. M. /Eds./, 1976. *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam.
- CSILLAG J. és DARAB K., 1985. Számítógépes modell az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak tanulmányozására telítési talajkivonatokban. *Agrokémia és Talajtan*. 34. 27-52.
- CSILLAG, J. and RÉDLY, M., 1989. Study of the liquid phase of the soil as a multicomponent electrolyte solution. *Agrokémia és Talajtan*. 38. 657-673.
- DAVIES, C. W., 1962. *Ion association*. Butterworths. London.
- DRISCOLL, Ch. T. et al., 1980. Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*. 284. 161-164.
- FILEP Gy., 1988. *Talajkémia*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- FILEP Gy., 1989. A talajtani diszciplína tartalmi továbbfejlesztése, különös tekintettel a talajsavanyodás folyamataira. DATE Kutatási jelentés.
- FILEP Gy., CSILLAG J. és MURÁNYI A., 1990. Al-ionformák mennyiségének számítása savanyú talajok folyadékfázisában. Környezetünk savasodása. Konferencia. Előadások megjelent anyaga, 1990. nov. 14-16. Balatonfüred.
- KING, S. W., SAVORY, J. and WILLS, M. R., 1981. *The clinical biochemistry of aluminium*. CRC. Critical Review of Clinical Laboratory Science. 1-20.
- LINDSAY, W. L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons, New York.
- MC LEAN, E. O., 1976. Chemistry of soil aluminium. *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 7. 619-636.
- MISRA, U. K., BLANCHAR, R. W. and UPCHURCH, W. J., 1974. Aluminium content of soil extracts as a function of pH and ionic strength. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38. 897-902.
- MOORE, D. P., 1974. Physiological effects of pH on roots. In: *The plant root and its environment*. /Ed.: CARSON, E. W./ 135-151. University Press of Virginia. Charlottesville.
- MURÁNYI A. és NÉMETH T., 1990. Amónium-szulfát kezelés talajsavanyító hatásának vizsgálata. Környezetünk savasodása. Konferencia. Előadások megjelent anyaga, 1990. nov. 14-16. Balatonfüred.

- NAIR, V. D. and PRENZEL, J., 1978. Calculations of equilibrium concentration of mono- and polynuclear hydroxyaluminium species at different pH and total aluminium concentrations. *Z. Pfl. Ernähr. Bodenk.* 141. 741-751.
- PARKER, D. R., KINRAIDE, T. B. and ZELAZNY, L. W., 1988. Aluminium speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52. 438-444.
- PARKER, D. R., KINRAIDE, T. B. and ZELAZNY, L. W., 1989. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53. 789-796.
- PAVAN, M. A. and BINGHAM, F. T., 1982. Toxicity of aluminium to coffee seedlings grown in nutrient solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46. 993-997.
- PETERSON, S. and STRID, H., 1989. Aluminium toxicity in two cultivars of wheat /*Triticum aestivum* L./ with different sensitivity to Al as affected by the level of nutrient supply. *Swedish J. Agric. Res.* 19. 183-191.
- REUSS, J. O. et al., 1990. Aluminium solubility, calcium-aluminium exchange, and pH in acid forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54. 374-380.
- RICHBURG, J. S. and ADAMS, F., 1970. Solubility and hydrolysis of aluminium in soil solutions and saturated-paste extracts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34. 728-734.
- RITCHIE, G. S. P., 1989. The chemical behaviour of aluminium, hydrogen and manganese in acid soils. In: *Soil acidity and plant growth.* /Ed.: ROBSON, A. D./ 1-60. Academic Press. Sydney.
- SILLÉN, L. G. and MARTELL, A. E., 1964. Stability constants of metal-ion complexes. I. *The Chem. Soc. London.*
- SPOSITO, G., 1981. *The thermodynamics of soil solutions.* Clarendon Press. Oxford.
- ULRICH, B., MAYER, R. and KHANNA, P. K., 1980. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in Central Europe. *Soil Sci.* 130. 193-199.
- WRIGHT, R. J., 1989. Soil aluminium toxicity and plant growth. in *Soil Sci. Plant Anal.* 20. 1479-1497.
- WRIGHT, R. J., BALIGAR, V. C. and AHLRICHS, J. L., 1989. The influence of extractable and soil solution aluminium on root growth of wheat seedlings. *Soil Sci.* 148. 293-302.

Erkezett: 1991. január 10.

Calculation of the Activities of Free Al^{3+} and Al Hydroxocomplexes in the Soil Solution

J. CSILLAG, G. FILEP and I. PINTÉR

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest and University of Agricultural Sciences, Debrecen /HUNGARY/

Summary

Experiments and calculations were carried out to determine the activities and ratios of different Al species /free Al^{3+} , monomeric and binuclear Al hydroxocomplexes and AlSO_4^+ / in the liquid phase of an acid brown forest soil /Ragály/.

Part of the soil sample was acidified from $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}/ = 4.6$ to $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}/ = 3.6$ with HCl, using a quantity calculated from the titration curve. After drying and grinding the original and acidified soils, soil suspensions with different soil:water ratios /1:10, 1:5, 1:2.5, 1:2, 1:1/, a soil saturation paste /1:0.58/ and field-moist soils with different moisture contents /1:0.38, 1:0.27, 1:0.20/ corresponding to moisture potentials of $\text{pF } 0$ /0.1 kPa/, 2.3 /20 kPa/ and 3.4 /250 kPa/ were prepared with distilled water. The soil extracts were obtained by filtering or centrifugation. The soil solutions were separated by centrifugation in special double-bottomed centrifuge tubes, containing perforated teflon plates. The speed corresponded to 1500 kPa suction / $\text{pF } 4.2$, wilting point/. /With this method soil solution fractions retained in the soil with suctions less than the wilting point can be separated./ The solutions were analysed for Ca, Mg, Na, K, Al, Mn, Si, Cl^- and SO_4^{2-} .

The activities of the Al species were computed using successive approximation. This was done by supplementing an earlier model /CSILLAG and DARAB, 1985/ with a subroutine /ALU/ containing equations for Al hydrolysis and AlSO_4^+ ion-pair formation /LINDSAY, 1979/. The concentrations and activities of Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^{3+}$, AlSO_4^+ , and CaSO_4 , MgSO_4 , NaSO_4^- , MnSO_4 were computed from the measured ion concentrations and pH of the solution.

The results can be summarized as follows:

The total concentrations of the elements increase according to an approximately exponential relationship with a decrease in the pH of the solutions /at $\text{pH } 3.5-4.6$ /, and according to a hyperbolic relationship with a decrease in soil moisture content.

With increasing moisture content, the quantity of dissolved Al /expressed in $\text{mg}/100 \text{ g soil}/$ increased only in the case of the original soil. In the acidified soil the decrease in H^+ activity with increasing moisture content plays a more significant role in the change in the dissolution of Al than does an increase in soil moisture content.

The validity of the model is proved by the fact that in the 1:2.5 aqueous extracts of another brown forest soil /data of MURÁNYI and NÉMETH, 1990/, the product of free Al^{3+} and OH^+ activities at $\text{pH } 5-6$ / $\text{pIAP} = -\lg\{(\text{Al}^{3+})_f(\text{OH}^-)^3\} = 31.4-32.8$ / was equal to the solubility product of gibbsite /31.15-33.05, SILLÉN and MARTELL, 1964/.

In the case of the original and acidified soils studied, the pIAP values at $\text{pH } 3.5-4.6$ were 33.0-35.1. The dependence of IAP on pH / $\text{pIAP} = 39.85 - 1.41 \text{ pH}$, $R^2 = 0.98^{***}$, $n = 33$ / was similar to values found in the literature /MISRA et al., 1974/.

The distribution of monomer Al hydroxocomplexes as a function of pH shows an increase in the number of OH⁻ groups in the complexes with increasing pH. The log activity - pH relationships also show that the dominant species in the solution were Al³⁺, AlOH²⁺ and Al(OH)₂⁺ at pH 3.5-4.6 and Al(OH)₂⁺ and Al(OH)₃⁰ at pH 5.0 and 6.0. The relationships between log(Al³⁺)_f and pH, and between the log activity of monomer Al hydroxocomplexes and pH are similar to those calculated for solutions in equilibrium with gibbsite /LINDSAY, 1979/. However, their intercepts are 6 orders of magnitude lower and the slopes are 1.4 lower, which also shows the undersaturation of some of the soil solutions and extracts compared to gibbsite.

Table 1. Reproducibility of the pH in the case of centrifugated soil solutions and extracts. /1/ Centrifuge tubes. a/ original Beckman centrifuge tubes; b/ modified Beckman centrifuge tubes. /2/ Soil:water ratio, or pF value. /3/ No. of series. Remarks: 1,2,3 : the number of the centrifugation series; n = 6 /the number of solutions obtained in one series/; \bar{x} = the mean of measured pH values; s: standard deviation; CV %: coefficient of variation; $\Theta_{v,\%}$: moisture content of the soil, expressed as volume percentage.

Fig. 1. The main Al compounds in the solid phase /A/ and liquid phase /B/ of the soil. 1. Silicate compounds: primary silicates; clay minerals. 2. Crystalline oxides. 3. Weakly crystallized oxide-hydroxides. 4. Al-humic acid complexes. 5. Polymeric Al hydroxides. 6. Amorphous Al hydroxide. 7. Al phosphates: in acid soil only. a. Al³⁺ and Al hydroxocomplexes; b. Other water soluble complexes: organic /e.g. fulvic acid complexes/; inorganic complexes. c. as particles of fine disperse colloids.

Fig. 2. The dependence of Al-concentration on the solution pH in the liquid phase of the acid brown forest soil /1,3,5: soil solutions, saturation extracts, aqueous extracts separated from the original soil and 2,4,6: from the acidified soil/.

Fig. 3. The dependence of the concentrations of certain elements on soil moisture content / $\Theta_{w,\%}$ / in the liquid phase of the acidified soil / R_w = soil: water ratio/.

Fig. 4. The pH of the liquid phase of the soil /A/ and the quantity of dissolved Al /B/ as a function of soil moisture content /expressed as weight percentage/ or soil:water ratio / R_w /. SP: saturation percentage. 1-6: See Fig. 2.

Fig. 5. Free Al³⁺ concentrations and monomeric Al hydroxocomplex concentrations as a percentage of total Al /pAl = 2-6/ as a function of the pH of the solutions. From the data of: a/ Račály soil; b/ MURÁNYI and NÉMETH /1990/.

Fig. 6. The activity of free Al³⁺ and Al hydroxocomplexes as a function of the pH of the solutions /a and b: See Fig. 5/.