

Savkezelés hatása a talajsavanyúság különböző formáira

MURÁNYI ATTILA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

Az emberi beavatkozások hatására bekövetkező káros, a talaj termékenységét csökkentő degradációs folyamatok közé tartozik a talajsavanyodás. E folyamat talajtani értelmezését és értékelését VÁRALLYAY és munkatársai /1986/ foglalták össze. A magyarországi talajokat érő hecsült savterheléseket és hatásukat MURÁNYI és RÉDLYNÉ /1986/ jellemezték és hasonlították össze.

A talajsavanyodás folyamatának jelenleginél alaposabb megértése szükségessé teszi a talajba kerülő sav sorsának részletes megismerését is. Ebből a szempontból megkülönböztetett jelentőségű annak vizsgálata, hogy a talajhoz adott erős sav miképpen hat a talajsavanyúság különböző formáira. A talaj - talajoldat rendszerben lejátszódó változások tanulmányozásához olyan kísérleti módszert kellett kidolgozni, amelynek segítségével vizsgálható a talajhoz adott sav sorsa, eloszlása a 24 órás savkezelést követően. Ennek biztosítása céljából a kísérletsorozatot úgy terveztem meg, hogy ugyanabban a talajszuszpenzióban meghatároztam a talaj felületén kicserélhető formában jelenlevő sav, valamint a vele egyensúlyban levő oldatfázisban jelenlevő sav mennyiségét. A talajhoz adott savmennyiségeket úgy választottam meg, hogy egyrészt analitikailag érzékelhető és reprodukálható pH-változásokat biztosítsanak, másrészt a magyar talajok kicserélhető kationtartalmának nagyságrendjébe essenek. Ki kell hangsúlyozni azt is, hogy 24 óra elteltével csak a savkezelés rövididejű hatása jellemezhető.

Anyag és módszer

A FÜLEKY GYÖRGY vezetésével összegyűjtött talajbankból hat darab, a magyarországi nem-karbonátos talajok szántott rétegét reprezentáló talajt választottam ki. A karcagi sztyeppesedő réti szolonyecsel és a szarvasi öntéstalajjal a nagy kationkicserélő kapacitású, gyengén savanyú talajokat; a ragályi és a putnoki agyagbemosódásos barna erdőtalajokkal a savanyú talajokat; a homokszentgyörgyi agyagbemosódásos barna erdőtalajjal és a nyíregyházi barna erdőtalajjal a könnyű mechanikai összetételű talajokat kívántam jellemezni. Ilymódon a talajminták a fizikai és kémiai talajtulajdonságok széles tartományát jellemzik /1. táblázat/.

Műanyag centrifugacsövekbe bemértünk hatszor 2,5 g légszáraz /2 mm-es szitán átszitált/ talajt. A talajszorozathoz 0,00 ml, 0,25 ml, 0,50 ml, 0,75 ml, 1,25 ml, 2,50 ml 0,1 N sósavat tartalmazó 25 ml 0,01 N BaCl₂ oldatot ad-

1. táblázat
A vizsgált talajok néhány jellemző tulajdonsága

/1/ A talaj típusa és származási helye	pH /H ₂ O/	/2/ Húmusz	/3/ Mechanikai összetétel			/7/ A kicserélhető bázikus kati- onok összege, me/100 g talaj
			/4/ Agyag	/5/ Iszap	/6/ Homok	
%						
a/ Sztyeppesedő réti szolonyec /Karcag/	6,04	4,0	44,8	52,8	2,4	28,7
b/ Öntéstalaj /Szarvas/	6,39	1,9	36,8	58,0	5,2	27,0
c/ Agyagbemosódásos barna erdőtalaj						
/Ragály/	4,55	3,4	31,8	51,1	17,1	7,4
/Putnok/	5,03	2,0	31,3	57,1	11,6	14,6
/Homokszentgyörgy/	5,34	1,1	9,4	36,6	54,0	2,2
d/ Barna erdőtalaj /Nyíregyháza/	5,42	0,7	7,4	4,8	87,8	3,6

tunk. A szuszpenziót körkörös rázógépen rázattuk. A rázatás időtartama a kísérlet gyakorlati kivitelezhetősége, valamint az eltelt idő pontos ismeretének igénye miatt volt egy nap, azaz 24 óra. 24 óra eltelte után a szuszpenziókat 15 perc alatt lecentrifugáltuk. A tiszta oldatfázisból 12,5 ml-t vetünk ki, megmértük az egyensúlyi oldatfázis pH-ját és pH = 7,0-ig megtitráltuk 0,01 N NaOH-dal. A titrálás alapján, a 12,5 ml 0,01 N BaCl₂-oldat vakértékének figyelembevételével számítottam ki az oldat savanyúság értékét.

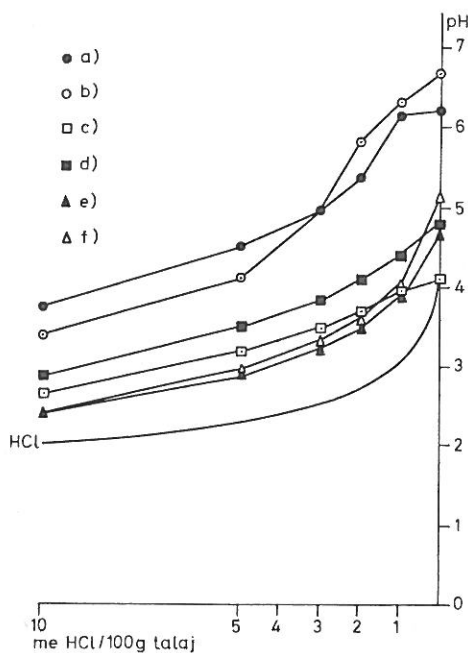
A maradék szuszpenzióhoz 12,5 ml 2 N BaCl₂-oldatot adtunk, 1 órán keresztül rázattuk a szuszpenziót, lecentrifugáltuk és a tiszta folyadékfázist 50 ml-es mérőlombikba öntöttük. A maradék szuszpenzióhoz 25 ml 1 N BaCl₂-oldatot adtunk. A szuszpenziót egy éjszakán át rázattuk, lecentrifugáltuk, a tiszta folyadékfázist az 50 ml-es mérőlombikba öntöttük, majd a lombikot jeleg töltöttük 1 N BaCl₂-oldattal. Az 50 ml-ből kivettünk 25 ml oldatot, megmértük a pH-ját és pH = 7,0-ig megtitráltuk 0,01 N NaOH-dal. E titrálás alapján, a 12,5 ml egyensúlyi oldatfázis savanyúságát és a 25 ml 1 N BaCl₂-oldat vakértékét figyelembevéve számítottam ki a kicserélhető felületi savanyúság nagyságát. A savval kezelt titrálási pontokban a nem-kicserélhető savanyúság értékét anyagmérleg segítségével számítottam ki: nem-kicserélhető savanyúság = oldat savanyúság /eredeti talaj/ + kicserélhető felületi savanyúság /eredeti talaj/ + savdózis - oldat savanyúság /savval kezelt talaj/ - kicserélhető felületi savanyúság /savval kezelt talaj/.

A protonok sorsa nem-karbonátos ásványi talajokban

Egy teljesen disszociált erős sav talajhoz adása módosítja a talaj pH-értékét. A sav hatása a talajokra titrálási görbékkel jellemezhető /1. ábra/. A titrálási görbe a talajszuszpenzióhoz adott erős sav összes mennyiségének függvényében mutatja az egyensúlyi talajoldat pH-értékét. A titrálási görbék az egyedi, önálló titrálási pontok alapján rajzoltam meg. Az ábrán felüntetett sósav görbe azt mutatja, milyen pH-értéke lenne azonos savadagoknál az oldatfázisnak - önmagában, talaj nélkül. Megfigyelhető, hogy minden

egy talaj titrálási görbéje a sósav pH-görbéje felett helyezkedik el, ami a talajok erős savaktól eltérő, azaz gyenge sav jellegére utal.

A talajhoz adott sósav sorsát az egyes titrálási pontokhoz tartozó különböző savformák meghatározásával jellemeztem. Háromféle savformát különböztettem meg: oldat savanyúság, kicserélhető felületi savanyúság, nem-kicserélhető savanyúság. Az oldat savanyúságot a talajjal egyensúlyban levő,



1. ábra

Nem-karbonátos ásványi talajok titrálási görbéi a 24 órás savkezelést követően. A talajok származási helye: a/ Karcag; b/ Szarvas; c/ Ragály; d/ Putnok; e/ Homokszentgyörgy; f/ Nyíregyháza. A feltüntetett HCl görbe mutatja, milyen pH-értéke lenne azonos savadagoknál az oldatfázisnak, talaj nélkül

tiszta oldatfázis megtitrálásával határoztam meg. A talajoknak a kétvegyértékű kationokkal szembeni preferenciája miatt /BRUGGENWERT és KAMPHORST, 1979/ a kicserélhető savanyúságot nem pufferolt bárium-kloriddal cseréltem ki. A biztonság kedvéért és a kvantitatív ionkicserélés érdekében a kicserélhető savanyúság meghatározásakor általában alkalmazottnál /THOMAS, 1982/ még nagyobb kationfelesleget alkalmaztam. /Egy 20 me/100 g kationkicserélő kapacitású, csak kicserélhető savanyúságot tartalmazó talajt feltételezve, az alkalmazott báriumionok mennyisége mintegy százszorosa a kicserélhető savanyúság nagyságának./ Ilymódon a kicserélhető savanyúság meghatározását kvantitatívnak tekinthetem. A kicserélhető bázikus kationokra alkalmazott számítást /BOLT et al., 1978/ kicserélhető savas kationokra alkalmaztam. A kicserélhető savanyúság nagyságát a vele egyensúlyban levő oldat savanyúságával korrigáltam, s így lehetővé vált a valóban a talaj felületén levő kicserélhető savanyúság, azaz a kicserélhető felületi savanyúság kiszámítása. A felület hangsúlyozása azért szükséges, mert a nemzetközi és a hazai gya-

korlattól eltérően, azt továbbfejlesztve, a kicserélhető savanyúságként meghatározott savanyúságon belül elkülönítettem az oldatban levő és a felületen levő savanyúság mennyiségét. Ezt a különválasztást az indokolja, hogy egyrészt a talajszuszpenzióhoz adott sav az oldatfázisban is maradhat, másrészt pedig a talaj pH-értékét végül is az oldatfázisban mért pH-val jellemezhetjük. A savval kezelt titrálási pontokban a savformákra felírt anyagmérleg alapján kiszámítható a "proton-hiány", azaz az újonnan képződött nem-kicserélhető savanyúság nagysága.

A különböző talajokban a protonok sorsa eltérő (2A, B, C. ábra/.

Nagy kationkicserélő kapacitású talajok

Ilyen talajokat reprezentál a karcagi és a szarvasi talaj, ... Ezekben a talajokban a talajszuszpenzióhoz adott savmennyiség nagyrésze "el-tűnik"; sem az oldatfázisban, sem kicserélhető felületi savanyúságként nem mutatható ki. Ez arra utal, hogy a savkezelést követően e talajokban a nem-kicserélhető savanyúság forma dominál. A savmérlegből számított protonhiány azt jelenti, hogy a protonok a semleges báriumionok számára fizikailag nem hozzáférhetőek, a talajfelület egyes részei kémiai kötések által immobilizálják a protonokat.

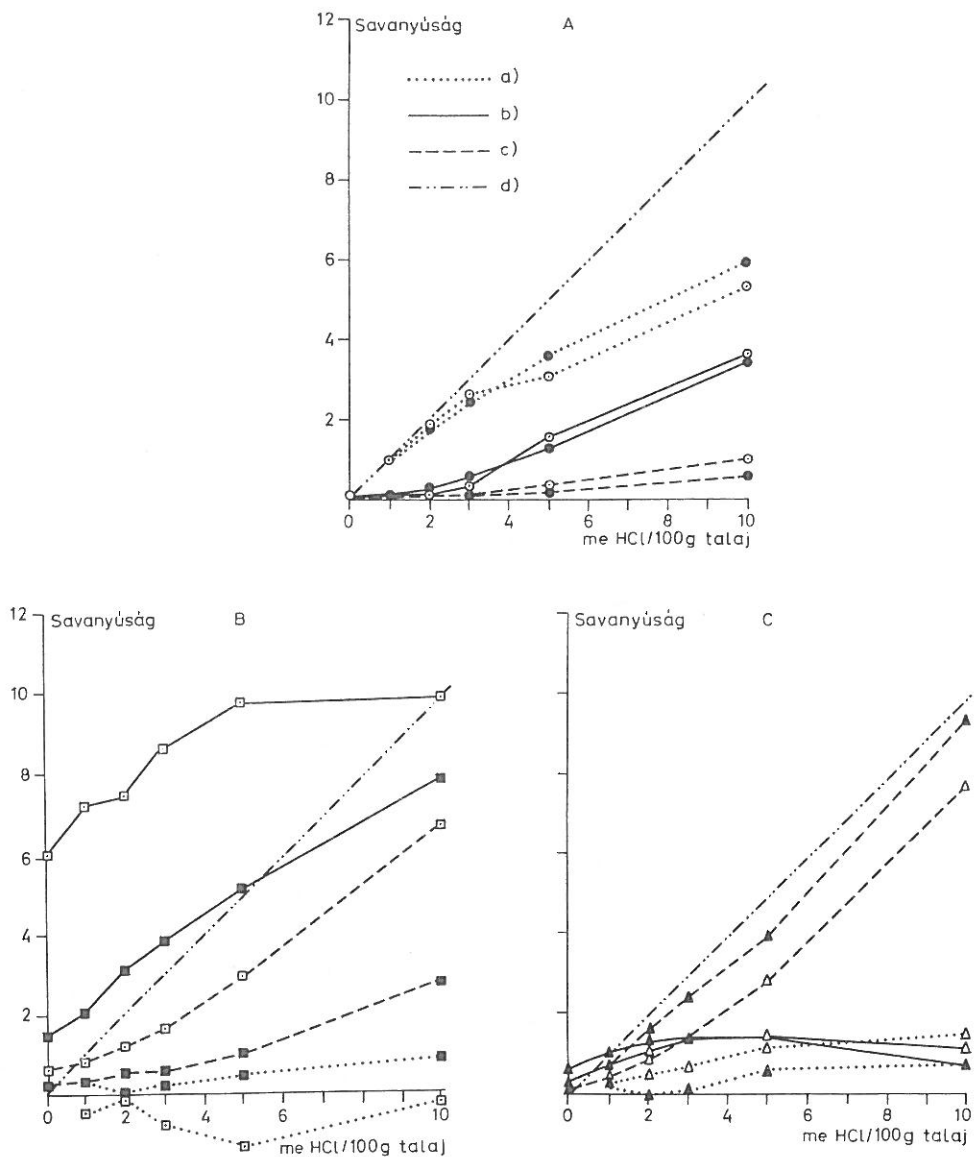
A felületen történő kémiai megkötődés mellett az ásványok oldódása a másik protonfogyasztó folyamat, amelyik protonhiányt okozhat. E két talajban azonban 24 óra elteltével oldódás nem mutatható ki, az oldódás protonfogyasztó szerepe elhanyagolható. Egy másik (nem publikált/ kísérletsorozatban a savkezelés következtében fellépő ionfelszabadulást vizsgáltam és a kísérleti eredmények alapján azt találtam, hogy a kicserélhető formában és az egyensúlyi oldatban mért kalcium-, magnézium-, kálium- és nátriumionok együttes összege 0 me, 1 me, 2 me, 5 me, 10 me sósav alkalmazását követően a karcagi talajban 29,3 me, 30,1 me, 27,3 me, 32,6 me, 31,2 me, míg a szarvasi talajban 27,7 me, 28,2 me, 26,8 me, 30,4 me, 31,0 me volt 100 g talajra vonatkoztatva. A talajfelület-talajoldat rendszerben levő ionok összege nem mutat határozott tendenciát, és a mérési hibák miatti eltéréseket figyelembevéve állandónak tekinthető. Tehát, az oldódási folyamatok elhanyagolhatósága miatt a protonok immobilizációja a BRUGGENWERT és munkatársai (1986/ nyomán a protonok /hidr/-oxidokon és szerves anyagokon történő specifikus megkötődésével értelmezhető.

Az újonnan képződött nem-kicserélhető savanyúság nagyságát összehasonlítva a sósav dózissal /45^{-os} segédegyenes a 2. ábrán/ látható, hogy a savadag növekedésével a görbe távolodik az egyenestől. Az 1 me HCl/100 g talaj savadag esetén a nem-kicserélhető savanyúság nagysága majdnem egyenértékű /91-95 %-a/ a talajhoz adott sav mennyiségével. A legnagyobb alkalmazott savadag esetén ez az arány 60-54 %-ra csökken. Ez világosan mutatja, hogy a proton-szelektív felületi töltések száma nem végtelen, azaz a protonok immobilizációja, a nem-kicserélhető savanyúság képződése korlátozott.

A vizsgált savadagtartományban mindvégig a nem-kicserélhető savanyúság nagysága dominál. A másik két savforma a titrálási görbe minden pontjában, a savkezelés nélküli esetben is mérhető. A kicserélhető felületi savanyúság nagysága jóval meghaladja a vele egyensúlyban levő oldat savanyúság mennyiségét. Ez ugyancsak a talaj felületének protonfelhalmozó jellegére utal és a kicserélhető felületi savanyúság fontosságát bizonyítja (MURÁNYI, 1986/.

Savanyú talajok

A ragályi és putnoki talajok teljesen eltérő viselkedést mutatnak a 24 órás savkezelést követően (2B. ábra/), mint a karcagi és szarvasi talajok. A két savanyú talaj esetén a vizsgált teljes savadagtartományban a kicserélhető felületi savanyúság az uralkodó savforma. Az eredeti talaj savanyúsága miatt



2. ábra

A nagy kationkicserélő kapacitású karcagi és szarvasi /A/, a savanyú ragályi és putnoki /B/, valamint a könnyű mechanikai összetételű homokszentgyörgyi és nyíregyházi /C/ talajok különböző savformái a 24 órás savkezelést követően. a/ Nem-kicserélhető savanyúság, me/100 g talaj; b/ kicserélhető felületi savanyúság, me/100 g talaj; c/ oldat savanyúság, me/1000 ml oldat; d/ 45°-os segédegyenes

a görbék természetesen nem az origóban metszik az y-tengelyt. Az oldat savanyúság nagysága is végig jelentős, még a savkezelés nélküli titrálási pontokban is szignifikáns mennyiségben mérhető, ami a kicserélhető savanyúságnak kicserélhető felületi savanyúságra és oldat savanyúságra történő szétválasztásának jogosultságát támasztja alá. A két savanyú talajban a nem-kicserélhető savanyúság nagysága a savval kezelt talajokban kicsi.

A savadag növelésével mind a kicserélhető felületi savanyúság, mind az oldat savanyúság nő, de a görbék lefutása eltérő. A ragályi talaj esetén szemléletesen látszik, hogy az adagolt sav mennyiségével a kicserélhető felületi savanyúság egyre kisebb mértékben nő, egy telítési értékhez tart. A savadagot 5 me-ről 10 me-re emelve, a kicserélhető felületi savanyúság már nem nő tovább, mivel a felület a savas kationokra nézve telítetté, a bázikus kationokra nézve telítetlenné válik. Ugyanakkor a talaj felületén kicserélhető formában levő bázikus kationok összege /l. táblázat/ a telítetlenséget okozó savadagtartományba esik. A bázikus kationok teljes kicserélését követően a protonok már nem képesek a talaj felületén adszorbeálódni. Minél kevesebb protont képes a savanyú talaj kicserélhető felületi savanyúság formában megkötni, annál inkább nő az oldatfázis savanyúsága.

A savanyúság titrálási végpontjának különösen a savanyú talajok esetén van nagy jelentősége. A savanyúság mérés során az oldatokban pH = 7,0-ig titráltam. Egyrészt hagyományosan ezt a pH-értéket tekintjük a semlegeségi pontnak. Másrészt a savanyú talajok kémilájában az alumínium kémiai viselkedése központi szerepet játszik, amit LINDSAY /1979/ munkája alapján értékeltem. A 7,0-es pH-értéknél az oldatfázisban az alumíniumionok semlegesített formában vannak, az $Al(OH)_3$ ionpár a domináló alumíniumion forma az oldatban, miközben a másik két fontos alumíniumion forma $Al(OH)_4^-$ és $Al(OH)_2^+$ mennyisége pedig a pH függvényében egy közös minimumot ér el pH = 7,0-nél, ahol is egymást semlegesíthetik. E két tényező alapján a pH = 7,0-es értéket választottam titrálási végpontnak.

Könnyű mechanikai összetételű talajok

A homokszentgyörgyi és a nyíregyházi talaj kis kationkicserélő kapacitású, könnyű mechanikai összetételű talaj. E két talaj is jellegzetes viselkedést mutat a savval történő titrálást követően /2C. ábra/. A savval kezelt titrálási pontokhoz tartozó nem-kicserélhető savanyúság nagysága egy kis telítési értékhez tart. A két meghatározó savforma a talaj - talajoldat rendszerben a kicserélhető felületi savanyúság és az oldat savanyúság. A savval kezeletlen eredeti és a kis savadaggal kezelt talajmintákban a kicserélhető felületi savanyúság nagysága az oldat savanyúság nagyságát meghaladja. Nagyobb savadagok alkalmazásakor viszont a kicserélhető felületi savanyúság maximumot ér el, majd enyhén csökken, miközben a talaj - talajoldat rendszerben az oldat savanyúsága válik a domináló savformává. A nagy savadagok alkalmazásakor a talaj felülete már nem képes a protonokat adszorbeálni, s az oldat savanyúság olyan nagy koncentrációt ér el, hogy már 24 óra eltelte után is mérhető a talajásványok oldódása. A kicserélhető formában és oldott formában levő kalcium-, magnézium-, kálium- és nátriumionok teljes összege a 0 me, 1 me, 2 me, 5 me, 10 me sósav alkalmazását követően 2,6 me, 2,6 me, 2,6 me, 3,4 me, 4,7 me a homokszentgyörgyi, illetve 4,0 me, 3,8 me, 4,0 me, 5,0 me, 5,8 me a nyíregyházi talaj esetében 100 g talajra vonatkoztatva. Ez azt bizonyítja, hogy amikor a talaj felületén adszorbeált bázikus kationok mennyiségét az alkalmazott savadag meghaladja a talaj - talajoldat rendszer bázikus kationtartalma megnő, ami a talaj szilárd fázisának, a talajásványok oldódásával magyarázható.

A talajok pufferképessége

A protonok sorsának tanulmányozása rávilágít a talaj pufferképességének összetett voltára. A protonok egyrészt szerepet játszanak a talajoldaton belül fennálló kémiai egyensúlyokban, másrészt kölcsönhatásba léphetnek a talaj felületével /kémiai adszorpció útján immobilizálódhatnak, illetve kicserélhető felületi savanyúsággá alakulhatnak/, valamint oldódási reakciókban is részt vehetnek. Ezek a reakciók a talajban egyrészt egymástól függetlenek, másrészt egymással összefüggésben lehetnek, egyidejűleg, de különböző sebességgel játszódhatnak le. Mindezek alapján a pufferkapacitás fogalma a talajok esetén nehezen meghatározható, a gyenge savak és gyenge bázisok analógiájára egyetlen, jól definiálható számmal egzakt módon nem jellemezhető.

A nemzetközi szakirodalomban /BREEMEN et al., 1984; KAUPPI et al., 1984/ a talajok pufferképességének jellemzésére a talaj savsemlegesítő kapacitását használják. A definíció értelmében a talaj savsemlegesítő képességét egészen az oldódási reakciókig vezetik vissza, egy ily módon definiált kapacitásra alapozzák. Az oldódás túlhangsúlyozása viszont - a reakciókinetika fontosságát is figyelembe véve - a karbonátos talajok kivételével megkérdőjelezhető lehet. Nem-karbonátos talajok esetén, amelyeknél a talajsavanyodás jelentősége nagy, a savsemlegesítő kapacitás alkalmazása komoly megfontolást igényel, kevésbé javasolható. Az intézeti talajbankból kiválasztott hat darab talajjal kapott kutatási eredmények tehát egyértelműen azt bizonyítják, hogy magyarországi talajokban 24 óra elteltével a savkezelést követő savsemlegesítő folyamatokban elsősorban a talaj különböző tulajdonságú felületeinek van megkülönböztetett jelentősége.

A talajok savformái közötti összefüggések

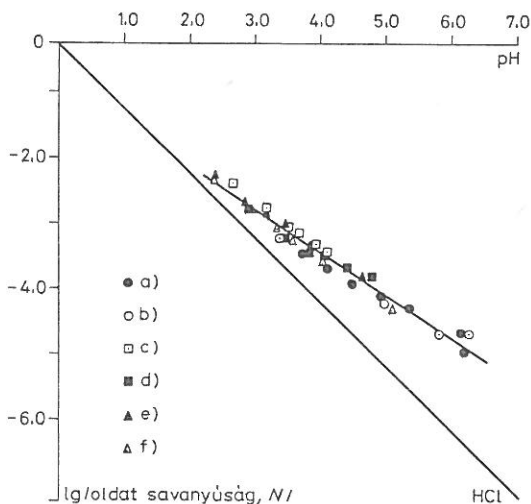
A talajsavanyodás folyamatának egyik indikátora a talaj pH-értékének csökkenése. A pH-csökkenéssel viszont együtt járnak a talaj - talajoldat rendszer kémiai egyensúlyaiban bekövetkező változások is. E kémiai egyensúlyokon belül különösen fontos a talaj pH-értéke és különböző savformái közötti összefüggések tanulmányozása.

Az egyensúlyi tiszta oldatfázisban mért pH-értékek reprezentálják a talaj pH-értékét, a titrálási görbe egyes pontjait /1. ábra/. A különböző talajok titrálási görbéi egyúttal a talajok gyenge sav természetére utalnak. Ebből kiindulva az analitikai kémiában a gyenge savak, illetve gyenge bázisok titrálásának jellemzéséhez hasonlóan a talajok savval történő titrálását is $\text{pH} - \lg$ /savkoncentráció/ függvények segítségével ábrázolom.

A pH és az oldat savanyúság

A titrálások elméletét és gyakorlatát oldatokra dolgozták ki, ezért először a pH és az oldat savanyúság közti összefüggést érdemes tanulmányozni /3. ábra/. A talajjal egyensúlyban levő talajoldat hidrogénion aktivitásának logaritmususa és savkoncentrációjának logaritmususa között igen szoros kapcsolatot találtam. A gyenge savakhoz /pl. ecetsavhoz/ hasonlóan az oldatfázis pH-ja és savkoncentrációjának logaritmususa között fennálló összefüggés lineáris. A 3. ábra egyértelműen szemlélteti, hogy az 1. ábra titrálási pontjaihoz tartozó minden egyes mért oldat savanyúság egy görbe mentén fekszik. Az a tény, hogy a kémiai és fizikai tulajdonságok széles tartományát reprezentáló, teljesen eltérő talajok oldatfázisában az oldat savanyúság logaritmususa egyetlen egyenes mentén helyezkedik el, azt bizonyítja, hogy a savval történő titrálás hatásának tanulmányozása kizárólag az oldat savanyúság meghatározása révén nem eredményez a csak az adott talajra jellemző összefüggést.

A sósav egyenese a teljesen disszociáló erős savak viselkedését jellemzi. Az oldat savanyúság egyenese a sósav egyenese felett helyezkedik el, ami a talajjal egyensúlyban levő talajoldat gyenge sav jellegére utal. Látható, hogy a talajok oldat savanyúsága a pH csökkenésekor egyre jobban megközelíti a sósav savanyúságát. Ez az 1. ábrán is megfigyelhető, ahol a savadag növe-



3. ábra

A pH és az oldat savanyúság $/N/$ logaritmusai közötti összefüggés a vizsgált talajok esetén, a 24 órás savkezelést követően. Jelmagyarázat: lásd 1. ábra

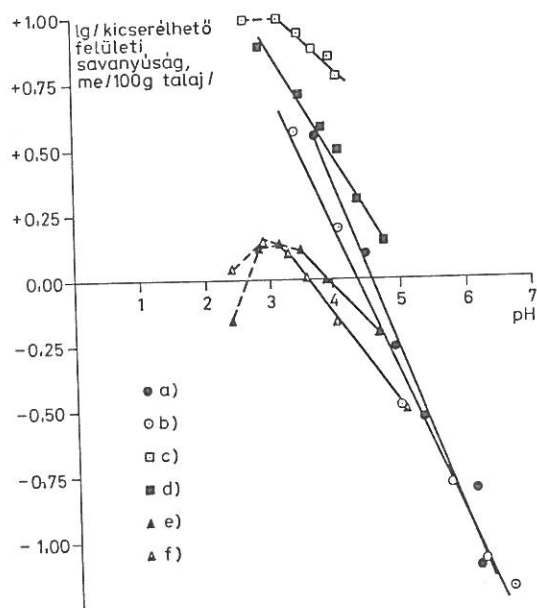
lésekor a talajok pH-ja és a savadag megfelelő pH-ja közötti pH-különbség egyre csökken, azaz a talajok titrálási görbéje egyre közelebb kerül a sósav pH-görbéjéhez. Mind az 1. ábra, mind a 3. ábra azt szemlélteti, hogy a sósav görbétől a nagy kationcserélő kapacitású semleges, ill. gyengén savanyú talajok helyezkednek el a legtávolabb, míg a kis kationcserélő képességű könnyű mechanikai összetételű talajok vannak a legközelebb. Ez ugyancsak a talaj felületének meghatározó szerepét támasztja alá. A savadag növelésekor egyre kevesebb protonot képes a talaj felülete megkötni, egyre több proton marad az oldatfázisban és ez az erős savanyúság egyre inkább elnyomja a talaj oldatfázisának gyenge sav jellegét.

A pH és az oldat savanyúság logaritmusai közötti összefüggést matematikailag elemezve, az adatok lineáris regressziója igen szoros illeszkedést eredményezett /a korrelációs koefficiens $-0,9857$ és a korreláció $0,1\%$ szinten szignifikáns/.

A pH és a kicserélhető felületi savanyúság

Az oldat savanyúság a szélsőséges esetek kivételével a talaj - talajoldat rendszerben jelenlevő savmennyiség kis részét képezi. Ez a talaj felületi savanyúság formái és a pH közötti kapcsolat tanulmányozását is indokoltá teszi. A két felületi savanyúságforma közül az újonnan képződött nem-kicserélhető savanyúság nagysága közvetett módon, csak a savval kezelt titrálási pontokban számítható ki, abszolút értékét viszont jelenlegi ismereteink szerint a mérsékelt égövi talajokban nem lehet meghatározni. A kicserélhető felületi savanyúság viszont a vizsgált titrálási pontok mindegyikében meghatá-

rozható. Követve a gyenge savak titrálásának ábrázolási módját, a kicserélhető felületi savanyúság logaritmusa és a pH között már az egyes talajokra jellemző összefüggés áll fenn /4. ábra/.



4. ábra

A pH és a kicserélhető felületi savanyúság /me/100 g talaj/ közti összefüggés a különböző nem-karbonátos talajokban, a 24 órás savkezelést követően. Jelmagyarázat: lásd 1. ábra

Az egyensúlyi oldatfázis pH-ja és a kicserélhető felületi savanyúság az egyes talajok esetén lineáris összefüggést mutat. A gyenge savak analógiájára, a talaj 24 órás savkezelését követően a következő összefüggés írható fel:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{látszólagos}} - m \cdot \lg / \text{kicserélhető felületi savanyúság} /,$$

ahol m az egyenes meredekségét jelenti, $\text{pK}_{\text{látszólagos}}$ pedig a gyenge savak pK -értékének formális analógja. $\text{pK}_{\text{látszólagos}}$ a kicserélhető felületi savanyúság m -szerese és az egyensúlyi talajoldat hidrogénion aktivitása közötti látszólagos egyensúlyi állandóként interpretálható. Mivel $\text{pK}_{\text{látszólagos}}$ és m értékét a talaj tulajdonságai határozzák meg, ez az egyenlet a vizsgált talajokra jellemző. Az egyes talajokat leíró egyenletek a 4. ábrából levezethetők.

Minden egyes talaj esetén a kicserélhető felületi savanyúság növekedésével egyidejűleg csökken a pH, amint az természetesen el is várható. Minden egyes görbe 6 mérési pontból áll, s az egyes pontok az adott talaj 6 db kis-mintáját jellemzik. Megfigyelhető, hogy a savval kezeletlen kisminta mind a 6 talaj esetében ugyanazon egyenes mentén helyezkedik el, mint a kis sav-adagokkal kezelt kisminták. A különböző talajokban azonban a pH - kicserél-

hető felületi savanyúság függvények eltérnek egymástól, amit részletesen is szükséges értelmezni.

Nagy kationkicsérő kapacitású talajok. - A karcagi és szarvasi talajok esetén az egyenesek meredek, ami a 2. ábra mondanivalóját is figyelembevéve a következőképpen magyarázható. A savval történő titrálást követően a talajhoz adott protonok többsége kémiai adszorpcióval kötődik meg, melyeket egy nem pufferolt sóval nem lehet kicsérélni. A sósavadagnak csak egy kis része található meg fizikailag hozzáférhető formában, de ez a mennyiség radikálisan megnöveli az eredeti talajokban mérhető igen-igen kis kicsérélhető felületi savanyúságot. Emiatt a kis pH-csökkenésekhez a kicsérélhető felületi savanyúság nagymértékű növekedése tartozik. Tehát ilymódon a meredek egyenesek közvetve arra utalnak, hogy ezekben a talajokban a protonok pufferolásában a kémiai adszorpció a meghatározó folyamat.

A 4. ábra függőleges tengelyén ábrázolt kicsérélhető felületi savanyúság dimenzióját gyakorlati megfontolások miatt választottam me/100 g-nak. Ilymódon az egyenesek és a pH-tengely metszéspontja azt a pH-értéket adja meg, amelynél a kicsérélhető felületi savanyúság az 1 me/100 g-ot eléri. Ezzel egyidejűleg ez a pH-érték a $pK_{\text{látszólagos}}$ értékét is reprezentálja. A

karcagi és a szarvasi talaj esetén a kicsérélhető felületi savanyúság pH = 4,5 körül éri el az 1 me/100 g értéket. Ez a pH-érték viszont nem esik messze a pH = 4,0 értéktől. Ez utóbbit ugyanis egy olyan általános elfogadott határértéknek tartja a nemzetközi szakirodalom /BOLT és BRUGGENWERT, 1978; WHITE, 1979/, amely alatt a kicsérélhető hidrogénionok mennyisége már szignifikáns. E két pH-érték összehasonlíthatósága a mérések és az eredmények megbízhatóságára utal.

Az adatok lineáris regressziója mindkét talajban 0,1 %-os szinten szignifikáns korrelációt eredményezett. A korrelációs koefficiens a karcagi talajban -0,9880, a szarvasi talajban -0,9931 volt.

Savanyú talajok. - A ragályi és a putnoki savanyú talajban a protonok sorsa eltérő, s ezért a kicsérélhető felületi savanyúság és a pH összefüggését ábrázoló egyenes jellemzői is mások. E talajok eredetileg is tartalmazzanak kicsérélhető felületi savanyúságot, ami mindkét talaj esetében nagyobb, mint 1 me/100 g. Ennek következtében az egyenesek a pH-tengely felett helyezkednek el. Az egyenesek meredeksége kisebb, mint a karcagi és szarvasi talajé. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a pH - lg /kicsérélhető felületi savanyúság/ összefüggést leíró egyenletben m értéke a ragályi és a putnoki talaj esetében nagyobb, mint a két nagy kationkicsérő kapacitású semleges, ill. gyengén savanyú talajé.

A ragályi talaj és a karcagi talaj összehasonlításakor szembetűnik, hogy közös pH-tartományukkal sokkal nagyobb kicsérélhető felületi savanyúság értékek vannak egyensúlyban a ragályi talajban, mint a karcagi talajban. Ez a ragályi talaj kémiai tulajdonságaira vezethető vissza, ugyanis az eredetileg savanyú talajban a kicsérélhető felületi savanyúság 92 %-a kicsérélhető alumínium. Az alumíniumionok savanyú kémhatásúak, viszont a protonokhoz viszonyítva gyenge savaknak tekinthetők. Ilymódon, a ragályi talajban nagyobb kicsérélhető felületi savanyúság, ill. nagyobb kicsérélhető alumínium-tartalom van egyensúlyban ugyanazzal a pH-val, mint a karcagi talajban.

A két savanyú talaj összehasonlításakor az tapasztalható, hogy a ragályi talajban a kicsérélhető felületi savanyúság növekedése mérsékelt. Ez visszavezethető a kicsérélhető alumínium-tartalmak különbségére. A ragályi talaj 5,5 me, a putnoki talaj 0,7 me kicsérélhető alumíniumot tartalmaz 100 g eredeti talajra vonatkoztatva. A nagyobb kicsérélhető alumínium-tartalom miatt a ragályi talajt jellemző egyenes meredeksége kisebb. Ez a tény is az alumínium kémiai állapotjának központi jelentőségét bizonyítja a savanyú talajok kémiai viselkedésének tanulmányozásakor.

A ragályi talaj esetében a legnagyobb savadaggal titrált talajminta már nem az egyenes mentén helyezkedik el, ezért a lineáris regresszióanalízis során csak az első 5 titrálási pontot vettem figyelembe. A savanyú talajok esetében is szignifikáns a korreláció. A ragályi talajnál a korrelációs koefficiens $-0,9733$ és a korreláció $P = 1,0$ %-os szinten szignifikáns ($n = 5$), míg a putnoki talajban $r = -0,9938$ és a korreláció $P = 0,1$ %-os szinten szignifikáns.

Könnyű mechanikai összetételű talajok. - A homokszentgyörgyi és a nyíregyházi talajok esetén a lg /kicserélhető felületi savanyúság/ - pH függvény nem lineáris az alkalmazott savadagok teljes tartományában. Kis savadagok esetén a pH és a kicserélhető felületi savanyúság közti összefüggés egy egyenessel jellemezhető, majd a további pontok egy maximumon áthaladó, s azután lefelé hajló görbét írnak le. Ilymódon az összefüggés csak a kis savadagok tartományában lineáris.

A könnyű mechanikai összetételű talajoknál kapott, maximumon áthaladó görbék egyértelműen jelzik, hogy a talaj kicserélhető felületi savanyúsága és a pH közti összefüggés egy bizonyos határon túl nem lineáris, a talajfelszín elveszti a pH meghatározásában betöltött szerepét. A 4. ábra és az 1. táblázat összehasonlításakor látható, hogy a linearitás akkor szűnik meg, amikor a talaj kicserélhető bázikus kationtartalmát az alkalmazott savadag meghaladja. Ekkor viszont már az oldódási reakciók is lejátszódnak a szuszpenzióban, s az ezzel együtt járó protonfogyasztás megváltoztatja a protolitikus egyensúlyokat, a talaj felületének jelentősége háttérbe szorul.

E gondolatmenet alapján értelmezhető a ragályi talaj viselkedése a 10 me/100 g savadag alkalmazását követően. E talaj kationkicserélő kapacitása nagyobb, mint a homokszentgyörgyi és nyíregyházi talajé, de a kationkicserélő komplex telítetlensége miatt a kicserélhető bázikus kationtartalma 10 me/100 g-nál kisebb. Emiatt a legnagyobb savadag esetében a kicserélhető felületi savanyúság logaritmusa és a pH közti összefüggés linearitása a két könnyű mechanikai összetételű talajhoz hasonlóan megszűnik.

A talaj 24 órás savkezelését követően a talaj pH-értéke és a kicserélhető felületi savanyúság logaritmusa között lineáris összefüggés írható fel a talajfelület protonadszorpciós kapacitásánál kisebb savadagok alkalmazása esetén. Ilymódon a savkezelés hatása a talajra lg /kicserélhető felületi savanyúság/ - pH függvényel jellemezhető. E diagramok segítségével tanulmányozható a különböző talajok viselkedése a savkezelést követően, az eredmények összehasonlíthatók és interpretálhatók.

Összefoglalás

A savkezelés által a talajba kerülő sav sorsát, a protonok pufferolásának mechanizmusát, valamint a pH és a talajok különböző savformái közti összefüggéseket tanulmányoztam nem-karbonátos magyarországi talajokban.

A nagy kationkicserélő kapacitású talajokban a protonok döntő többsége kémiai adszorpcióval semlegesítődik, nem-kicserélhető savanyúsággá alakul. A savanyú talajokban a savkezelést követően is a kicserélhető felületi savanyúság marad a domináló savforma. A könnyű mechanikai összetételű talajokban a felület bázikus kationtartalmát meghaladó savadagok esetén már a lejátszódó oldódási folyamatok pufferképessége kerül előtérbe.

A 24 órás savkezelés után a talajoldat pH-értéke és a talaj kicserélhető felületi savanyúsága között az egyes talajokra jellemző összefüggés áll fenn. Az egyes egyenesek jellemzői a protonok sorsának ismeretében értelmezhetők.

Irodalom

- BOLT, G. H. and BRUGGENWERT, M. G. M. /Eds./, 1978. Soil chemistry. A. Basic elements. Elsevier. Amsterdam.
- BOLT, G. H., BRUGGENWERT, M. G. M. and KAMPHORST, A., 1978. Adsorption of cations by soils. In: Soil chemistry. A. Basic elements. /Eds.: BOLT, G. H. and BRUGGENWERT, M; G. M./. 54-90. Elsevier. Amsterdam.
- BREEMEN, van N., DRISCOLL, C. T. and MULDER, J., 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature /London/. 307. 599-604.
- BRUGGENWERT, M. G. M. and KAMPHORST, A., 1979. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In: Soil chemistry. B. Physico-chemical models. /Ed.: BOLT, G. H./. 141-203. Elsevier. Amsterdam.
- BRUGGENWERT, M. G. M., BOLT, G. H. and HIEMSTRA, T., 1986. Acid-base systems in soil. In: Trans. XIII. Congress of International Soc. Soil Science. Hamburg, 13-20 August. Vol. V. 51-58.
- KAUPPI, P. et al., 1984. Acidification of forest soils. A model for analyzing the impact of acidic deposition in Europe. Version II. Collaborative paper. IIASA. Vienna.
- LINDSAY, W. L., 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley. New York.
- MURÁNYI, A., 1986. Soil acidification in Hungary. In: Trans. XIII. Congress of International Soc. Soil Science. Hamburg, 13-20. August. Vol. II. 403-404.
- MURÁNYI, A. és RÉDLY L-né, 1986. Titrálási görbék felhasználása a talajt érő savterhelések hatásának összehasonlító jellemzésére. Agrokémia és Talajtan. 35. 49-62.
- THOMAS, G. W., 1982. Exchangeable cations. In: Methods of soil analysis. Part 2. /Eds.: PAGE, A. L. et al./. 159-165. Am. Soc. of Agron. Madison, Wisc. USA.
- VÁRALLYAY Gy., RÉDLY L-né és MURÁNYI A., 1986. A légköri savas ülepedés hatása a talajra Magyarországon. Időjárás. 90. 169-180.
- WHITE, R. E., 1979. Introduction to the principles and practice of soil science. Blackwell Sci. Publ. Oxford.

Érkezett: 1987. augusztus 27.

The Effect of Acid Treatment on Soil Acidity Forms

A. MURÁNYI

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

Summary

The fate of protons and the pH - acidity relationship was studied in six non-calcareous mineral soils /Table 1/.

The effect of acid on soils was characterized by titration curves /Fig. 1/, which demonstrated the pH of the solution phase as a function of the total amount of acid added to the soils.

The fate of protons was studied in details. For this purpose a special new method was elaborated. The acid distribution in the soil suspension was found to be different in case of different Hungarian soils. In slightly acidic soils with high CEC /Fig. 2A/ most of the added protons were consumed by chemical reactions, turning into non-exchangeable acidity, the dominant acidity form in the soil suspension. In acidic soils /Fig. 2B/ the added acid was physically accessible and could be found either on the surfaces of soil particles /as exchangeable surface acidity/ or in the liquid phase. In sandy soils /Fig. 2C/ the dissolution of minerals was significant and could be detected after 24 hours if the acid dose was larger than the sum of the exchangeable basic cations. These results clearly indicated the particular importance of soil surfaces in the acid neutralizing processes.

The relationship between soil-pH and soil acidity forms was also studied. The relationship between pH and the logarithm of the acidity /acid concentration/ of the soil solutions resulted in a curve common to all soils /Fig. 3/. The measured solution acidities, corresponding to the 35 titration points on Fig. 1 were situated along the same line. Thus the effect of acid titration on soils could not be characterized by the analysis of the solution acidity alone.

However, for each soil the pH proved to be a linear function of the logarithm of the exchangeable surface acidity as long as the proton-adsorption capacity of the soil was not exhausted /Fig. 4/. In weak acids the pH is a function of the pK value and that of the acid concentration. Similarly, the pH of these soils after acid treatment of 24 hours could be described as follows:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{apparent}} - m \cdot \lg(\text{exchangeable surface acidity})$$

As $\text{pK}_{\text{apparent}}$ and m /the slope of the curve/ are determined by intrinsic properties of different soils, this equation proved to be characteristic of the soils involved in our studies yielding statistically significant results.

Table 1. Some properties of the studied soils. /1/ Soil type and place of origin. a/ Meadow solonetz turning into steppe formation, Karcag; b/ Alluvial soil, Szarvas; c/ Brown forest soil with clay illuviation, Ragály, Putnok and Homokszentgyörgy; d/ Brown forest soil, Nyiregyháza. /2/ Humus content, %. /3/ Particle-size distribution, %. /4/ Clay. /5/ Silt. /6/ Sand. /7/ Sum of exchangeable cations, me/100 g soil.

Fig. 1. Titration curves of non-calcareous mineral soils after acid treatment of 24 hours. Place of origin of soils: a/ Karcag; b/ Szarvas; c/ Ragály; d/ Putnok; e/ Homokszentgyörgy; f/ Nyiregyháza. The HCl line indicates the pH of the solution phase without soil.

Fig. 2. The different acidity forms after acid treatment of 24 hours A. in soils with high CEC from Karcag and Szarvas; B. in acidic soils from Ragály and Putnok, and C. in sandy soils from Homokszentgyörgy and Nyiregyháza. a/ Non-exchangeable acidity, me/100 g soil; b/ exchangeable surface acidity, me/100 g soil; c/ solution acidity, me/1000 ml solution; d/ an auxiliary line with slope 1.

Fig. 3. The relationship between pH and the logarithm of solution acidity $/N/$ of the soils under study, after acid treatment of 24 hours. Legend: See Fig. 1.

Fig. 4. The relationship between pH and the logarithm of exchangeable surface acidity $/me/100\text{ g soil}/$ of the soils under study, after acid treatment of 24 hours. Legend: See Fig. 1.