

A talajsavanyúság formáinak és a talaj sav-bázis pufferoló hatásának értelmezése

FILEP GYÖRGY és RÉDLY LÁSZLÓNÉ

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

A talajsavanyúság természetének, s a savanyodást előidéző reakciók mechanizmusának részletes tanulmányozása elengedhetetlen - többek között - a talajok savas hatásokkal szembeni érzékenységének megítéléséhez, valamint a kémiai talajjavítás elméletének és gyakorlatának továbbfejlesztéséhez. A témakör vizsgálatát megalapozó és fejlesztő munkákból /KAPPEN, 1929; CSERNOV, 1947; SCHOFIELD, 1949; JACKSON, 1963; COLEMAN és THOMAS, 1967; MC LEAN et al., 1965; DI GLÉRIA, 1965; BHUMBLA és MC LEAN, 1965; THOMAS és HARGROWE, 1984/ a törvényszerűségek jelentős része ma már ismert. Számos részletkérdés megoldása, és a kölcsönhatások pontosabb értelmezése azonban a további kutatások feladata.

Közleményünkben savanyú talajok lúggal, illetve gyengén lúgos kémhatású talajok savval történő titrálásának eredményeit és a sav-bázis pufferolás összetettségét kívánjuk elemezni.

Elmélet

A talajban mindig sokféle protonelnyelő és protontermelő folyamat zajlik, illetve több sav-bázis pufferrendszer található. Mivel a pufferrendszerek egy része egymással párhuzamosan és egymást kiegészítve fejti ki hatását, a részjelenségek felismerése, kimutatása meglehetősen nehéz.

A talaj sav-bázis pufferanyagai

A legfontosabb pufferhatású talajalkotók és reakciók az alábbiak:

1. Talajkolloidok, nevezetesen
 - az agyagásványok,
 - a szerves kolloidok,
 - a fémhidroxidok, a hidratált fénoxidok és a kovasav-gélek protonfelvétele, protonleadása.
2. A könnyen málló ásványok képződése-oldódása.
3. Az alumíniumhidroxid polimerek és/vagy az Al-hidroxokomplexek átalakulása.
4. Szerves fémkomplexek képződése-dekomplexálódása.
5. A $\text{CaCO}_3 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CO}_2$ rendszer.

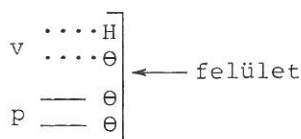
1. *A talajkolloidok, mint sav-bázis pufferrendszerek.* - A kolloidok viselkedését jelentősen befolyásolja az, hogy felületükön milyen mennyiségben és arányban található a közeg pH-jától függetlenül létező állandó /permanens/, illetve változó /pH-függő/ töltések.

Az *állandó* töltések - mint ismeretes - az agyagásványok képződése, átalakulása közben lejátszódó izomorf helyettesítés során keletkeznek /SCHOFFIELD, 1949/. Ekkor a SiO_4 -tetraéderekben a centrális Si^{4+} -ionokat részben Al^{3+} , az $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$ -oktaédes síkokban pedig az Al^{3+} -ot Mg^{2+} vagy Fe^{2+} helyettesítheti, s így a rácsalkotó O^{2-} és OH^- -ionok negatív töltésének egy része kompenzálatlan marad.

A *változó* töltések viszont a protonok megkötésére és leadására képes, gyenge savkarakterű gyökök /a felületi $-\text{AlOH}$, $-\text{FeOH}$, $-\text{SiOH}$, szerves anyagoknál pedig a $-\text{COOH}$, fenolos $-\text{OH}$ stb./ protonvesztések során alakulnak ki /VOLK és JACKSON, 1963; COLEMAN és THOMAS, 1967/. Adott rendszerben a változó töltések számát, a funkciós csoportok proton-affinitása, a közeg kémhatása és az elektrolit-koncentráció szabja meg /VAN OLPHEN, 1963/. A pH vagy a sókoncentráció emelkedésekor nő, az oldat savanyodása, vagy hígulása esetén pedig csökken a felület változó töltése.

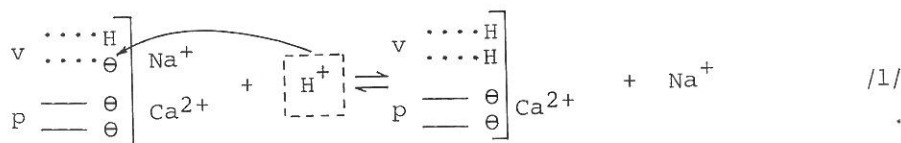
A fémkationokat /Ca-, Mg-, K-, Na- és Al-ionokat/ általában mindkét töltésfajta elektrosztatikusan - kicserélhető formában - köti, a talajoldat H^+ -ionjainak megkötésénél azonban alapvető eltérés van közöttük. A változó töltést hordozó gyökökhöz a H^+ -ionok erős kovalens kötéssel kapcsolódnak, s a protonok beépülnek a felületbe /specifikus adszorpció/, ezért ezek az ún. kötött H^+ -ionok nem számítanak a szorosabb értelemben vett kicserélhető kationok közé. Az állandó töltések viszont jóval gyengébben, csupán elektrosztatikus erőkkel és kizárólag H_3O^+ formájában kötik meg az oldat protonjait.

A fontosabb talajkolloidok közül az agyagásványok jelentős részénél /a montmorillonitnál és a vermikulitnál/ az állandó töltések dominálnak. Az illitnél azonban számottevő a változó töltések részaránya is, a kaolinit felülete pedig zömmel változó töltésű. A szerves kolloidok, valamint az Al-, Fe-hidroxidok és a hidratált Al-, Fe-oxidok felületén viszont csak változó töltéseket találunk /SCHEFFER és SCHACHTSCHABEL, 1982/. A talaj sokkomponensű kolloidfrakcióját tehát *vegyes* töltésű felületként kezelhetjük. Az ilyen rendszerek cserereakcióinak értelmezéséhez jól használható a FILEP /1986, 1988/ által javasolt egyszerűsített kolloid modell:



ahol v::: a változó; p = a permanens /állandó/ töltéseket jelöli.

Az oldat H^+ -koncentrációjának emelkedésekor /savanyodás/, a protonok specifikus megkötődése miatt, a felület töltése és kationmegkötő-képessége csökken, s a változó töltésekhez kapcsolódó fémkationok egy része oldatba kerül:

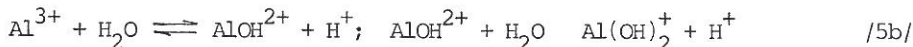


Az alumíniumszilikátok bomlásának sémáját az 1. ábra szemlélteti. E szerint az ásvány bomlásakor, a protonok megkötése miatt, Al^{3+} és más kationok kerülnek az oldatba.

3. Az Al-hidrokomplexek és az Al-hidroxid polimerek protonleaddása és -felvétele. - Ha a talajoldat H^+ -koncentrációja annyira megnő, hogy a $\text{pH} \leq 5$, a szilikátrácsból nagy mennyiségű alumínium lép ki, s az Al^{3+} vizes oldatban, mint $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ hexakva-alumínium-ion jelenik meg /SCHOFIELD és TAYLOR, 1954; JACKSON, 1963/. Mivel az Al^{3+} jelentősen deformálja a vízigandumok elektronszerkezetét, a hexakva-alumínium ionok csak erősen savanyú közegben stabilak. Ha a pH valamivel nagyobb, mint ami a hexakva-ionok fennmaradásához szükséges, a hidrátszféra vízmolekuláiból protonok válnak ki, s Al-hidrokomplex-ionok keletkeznek:



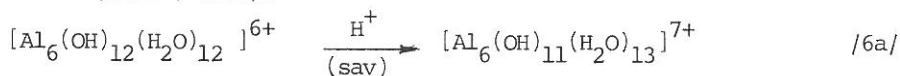
vagy a vízmolekulákat nem jelölve:



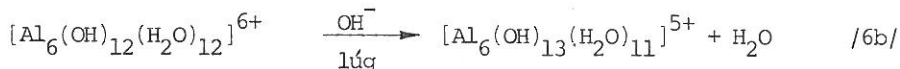
Az Al^{3+} - és a hidroxokomplex-ionok viszonylag könnyen kicserélik az állandó töltésekhez elektrosztatikusan kötött kationokat, s kiszorítják a szerves komplexekből is a kalciumot és a magnéziumot.

Az /5a/ és /5b/ egyenlethől következik, hogy az Al^{3+} , AlOH^{2+} és az $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ egymáshoz viszonyított aránya - az oldat alumínium-tartalmán kívül - a közeg kémhatásától függ elsősorban, s a rendszer sav-bázis pufferként viselkedik. Lúgosabb közegben a hidroxokomplexek polimerizálódnak /RICH és OBENSHAIN, 1955; HSU, 1977/, majd az $[\text{Al}_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_j]^{(3n-j)+}$ összetételű polimerek az agyagásványokhoz kapcsolódnak, és semlegesítik a permanens töltések egy részét. További lúgosodáskor azonban fokozatosan csökken a polimerek pozitív töltése, s az agyagrészecskék inaktivált töltéshelyei ismét szabadá válnak.

Az Al-hidroxid polimerek puffersajátságait jól szemlélteti a /6a/ és /6b/ reakció /FILEP, 1988/:

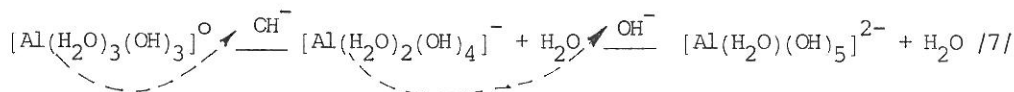


illetve

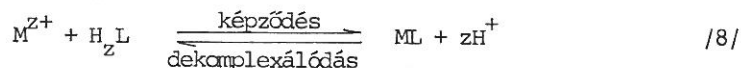


Sav hatására tehát /a protonfelvétel miatt/ a polimer összes töltése, illetve az egy Al-ionra eső szabad töltés nő. Erősen savas közegben pedig a vegyület $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ akvakomplex-ionokká depolimerizálódik. Az oldat lúgosodásával viszont csökken az összes töltés, s a rendszer mindaddig funkcionál, ameddig a polimerek alumíniumhidroxiddá $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ át nem alakulnak.

Lúgos tartományban pedig az $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ pufferoló hatása érvényesül:

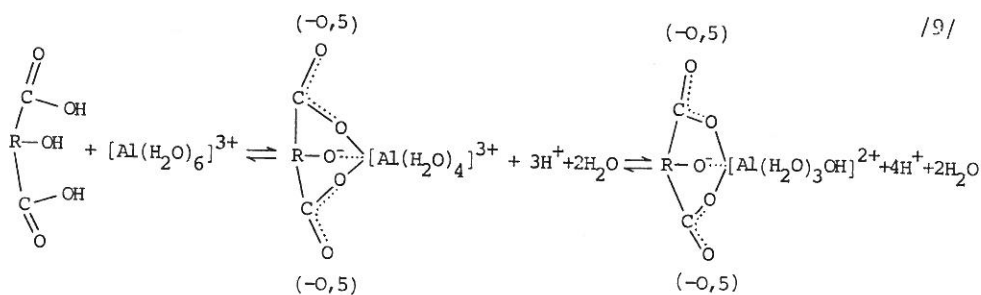


4. A szerves fémkomplexek képződését és bomlását is protonátmenet kíséri:

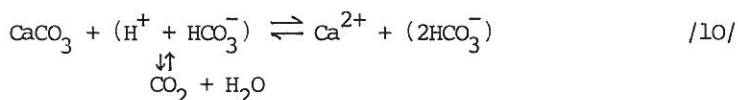


amelyben L = komplexképző ligandum.

Telített talajokban a Ca- és Mg-, savanyú talajokban pedig az Al-komplexek vannak túlsúlyban. Feltételezhető, hogy a humin- és fulvosavak alumínium-ionokkal, ún. belső szférájú komplexeket képeznek /BLOOM, 1981/, s ezekben az Al^{3+} hidrátszférája - a körülményektől függően - különböző protonáltsági állapotban lehet /SCHNITZER és SKINNER, 1963/. Ezt fejezik ki a következő sémák:



5. A $CaCO_3 - Ca/HCO_3^-/2 - CO_2 - H_2O$ rendszer pufferhatása. - A rendszer kémhatását a



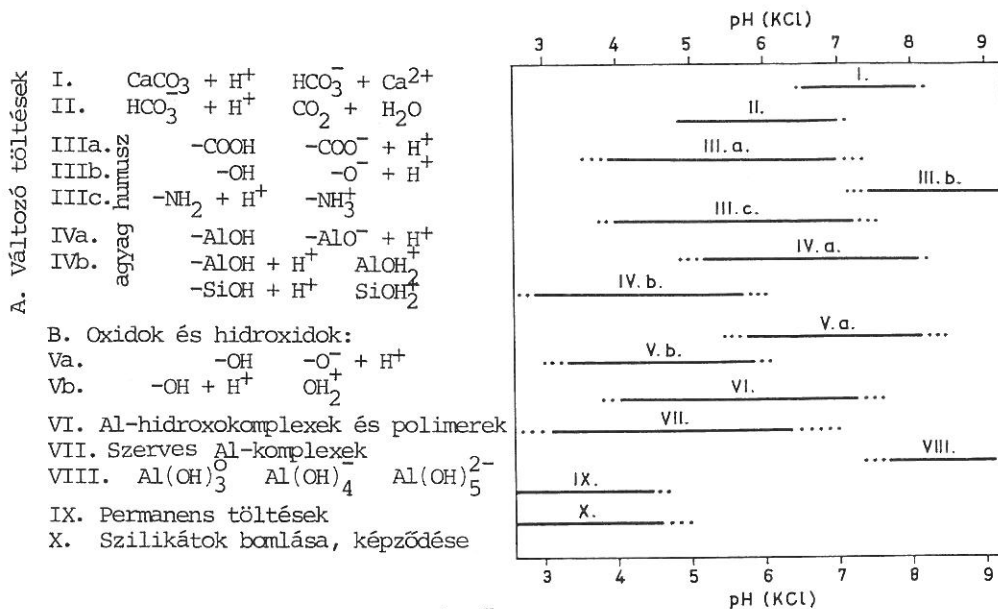
reakciók egyensúlya szabályozza. Ennek megfelelően, $CaCO_3$ -tartalmú /meszes/ talajban a H^+ többlet a $CaCO_3$ oldódását, az OH^- felesleg pedig a $CaCO_3$ képződését /kicsapódását/ vonja maga után. Hasonló mechanizmus szerint pufferol a $MgCO_3$ és $CaMg(CO_3)_2$ /dolomit/ is.

Domináns puffer-reakciók a különböző talajokban

Azt, hogy egy-egy pufferrendszer milyen pH-tartományban hatékony, a gyenge savként viselkedő funkciós csoportok protonált formájának disszociáció-állandója szabja meg. Minél gyengébb sav a protonált forma /minél erősebben köti a protonokat/, annál magasabb pH-nál lép a rendszer működésbe.

A különböző pufferrendszerek feltételezett hatástartományának összehasonlítását, s az adott pH-nál egyidejűleg funkcionáló pufferek áttekintését segíti elő a 2. ábra. Az ábra szerkesztésénél JACKSON /1963/, POSNER /1964, 1966/, PARKS és DE BRUYN /1962/, VAN BREEMEN és munkatársai /1983/, valamint SCHWERTMANN és munkatársai /1987/ adatait és saját méréseinket vettük alapul.

A 2. ábrából kitűnik, hogy a savanyodás, vagy lúgosodás különböző fázisaiban - a kolloidtartalomtól, a kolloidok minőségétől és telítettségétől stb. függően - a talajban más és más pufferrendszerek vihetik a fő szerepet.



2. ábra

A talaj pufferanyagainak feltételezett hatástartományá /az Va. és Vb. puffer-sáv az Al-, Fe- és Si-hidroxidok és hidratált oxidok keverékére vonatkozik /

Meszes / CaCO_3 -tartalmú/ talajokban pl. a H^+ -többlet folyamatos leköttődése miatt (/10/ egyenlet), az oldat pH-ja mindaddig nem változik, amíg a rendszerben szilárd CaCO_3 van jelen. Karbonátmentes telített talajokban viszont, főként a kolloidok és a talajoldat kölcsönhatása révén csökken az oldat protonfeleslege. Az oldat H^+ -ionjai, a protonszelektív változó töltéseket kompenzálva, mind nagyobb mértékben szorítják le az itt adszorbeált Ca-, Mg-, K- és Na-ionokat (/1/ egyenlet), s elősegítik azok gyors kilúgzódását. További savterhelés esetén kioldódnak az agyag-humusz komplexumok Ca-, Mg-hídjai, majd Al-ionok szabadulnak ki a szilikátásványok kristályrácsából, s az Al-hidroxid polimerekből (1. ábra, /6a/ egyenlet).

Emiatt mind több Ca- és Mg-komplex alakul át Al-komplexekké, és jelentősen megnő a kicserélhető Al^{3+} mennyisége is. /A kicserélhető H_3O^+ csak erősen savanyú talajban számottevő./

A kicserélhető Al^{3+} és H_3O^+ -ionokat nem pufferolt sóoldattal, pl. 1 M KCl-dal is kivonhatjuk a talajból /COLEMAN és THOMAS, 1967; ESPIAU és PEYRONEL, 1976/. A protonszelektív csoporthoz kötött és az Al-hidroxid polimerekben lévő protonokat /nem kicserélhető, maradék savanyúság/ viszont csak lúgos pufferoldattal, pl. 8,2 pH-jú Ca-acetáttal, vagy lúgos Ba-kloriddal lehet mobilizálni /1. táblázat/. A lúgos pufferoldattal azonban nemcsak a maradék felületi savanyúság meghatározott része, hanem a szabad és /ha a talajban jelen van/ a kicserélhető savanyúság megfelelő hányada is extrahálható. Ezért a Ca-acetátos és a Ba-kloridos kivonat titrálása alapján számított érték - az ún. hidrolitos aciditás - a savanyúság két vagy három formáját egyesíti. A szabad savanyúság azonban homok talajoknál csupán ezredrésze, humuszos agyagtalajoknál pedig csak 50-100 ezredrésze a potenciális /felületi/ savanyúságnak /BRADY, 1984/, így az a gyakorlati számítások eredményét nem befolyásolja lényegesen.

1. táblázat

A talajsavanyúság felosztása /FILEP, 1988/

/1/ Aktív /szabad/ savanyúság	/2/ Potenciális /rejtett/ savanyúság	
a/ H_3O^+ -ionok a talajoldatban	b/ Kicserélhető H_3O^+ /permanens töltésekhez kötve/ c/ Kicserélhető Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ /permanens töltésekhez kötve/	/3/ Kicserélhető savanyúság
	d/ Adszorbeált Al-hidroxiid polimerek e/ Szerves Al-komplexek f/ Agyagásványok rácsszéli -Al-OH, -Al-OH ₂ ; -SiOH ₂ csoportjainak, és a g/ Hidratált oxidok felületi -Al-OH, -Al-OH ₂ , Fe-OH és -Fe-OH ₂ csoportjainak protonvesztése h/ Szerves anyagok -COOH, -OH és -NH ₃ ⁺ gyökeinek protonleadása	/4/ Nem kicserélhető /maradék/ savanyúság

A savanyú talajok *lúgos kezelésekor* az előzőekkel ellentétes, deprotonálódási folyamatok és a talaj Ca-, Mg-, Na- vagy K-telítettségének fokozódása figyelhető meg.

Anyag és módszer

A vizsgálatokhoz három /különböző mechanikai összetételű/ savanyú kémhatású barna erdőtalajt, egy savanyú tőzepláp talajt /továbbiakban tőzeg/, és három gyengén lúgos feltalajt választottunk ki:

1. Kovárványos barna erdőtalaj /0-20 cm/, Nyírlugos;
2. Agyagbemosódásos barna erdőtalaj /0-20 cm/, Nagykanizsa;
3. Agyagbemosódásos barna erdőtalaj /0-20 cm/, Ragály;
4. Tőzeg talaj /0-20 cm/, Hanság;
5. Réti öntés talaj /0-30 cm/, Rábakecöl;
6. Réti öntés talaj /30-60 cm/, Rábakecöl;
7. Csernozjom jellegű barna erdőtalaj /30-60 cm/, Keszthely-öreglak.

A minták legfontosabb fizikai és kémiai jellemzőit a szokásos módszerekkel /BALLENEGGER és DI GLÉRIA, 1962; RICHARDS, 1954; MÉM Ágazati Szabvány, 1979/, agyagásvány-összetételét pedig röntgendiffrakciós készülékkel határoztuk meg. Az adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

A sav-bázis titrálásokat 1:20 talaj:oldószer arányú szuszpenziókkal végeztük. A talajszuszpenziókat - az állandó ionerősség biztosítása végett - 1 M KCl-oldat felhasználásával készítettük. Mivel a talaj és a sav, vagy bázis között az egyensúly kialakulásához idő szükséges, a titrálást csak a mérőoldat lassú, szakaszos adagolásával lehet megbízhatóan elvégezni.

Az összes savanyúság vizsgálatokor a szuszpenziók egyenlő térfogatú 17-17 részletéhez 0,01 M NaOH-ot adtunk növekvő mennyiségben, majd a részmin-

2. táblázat

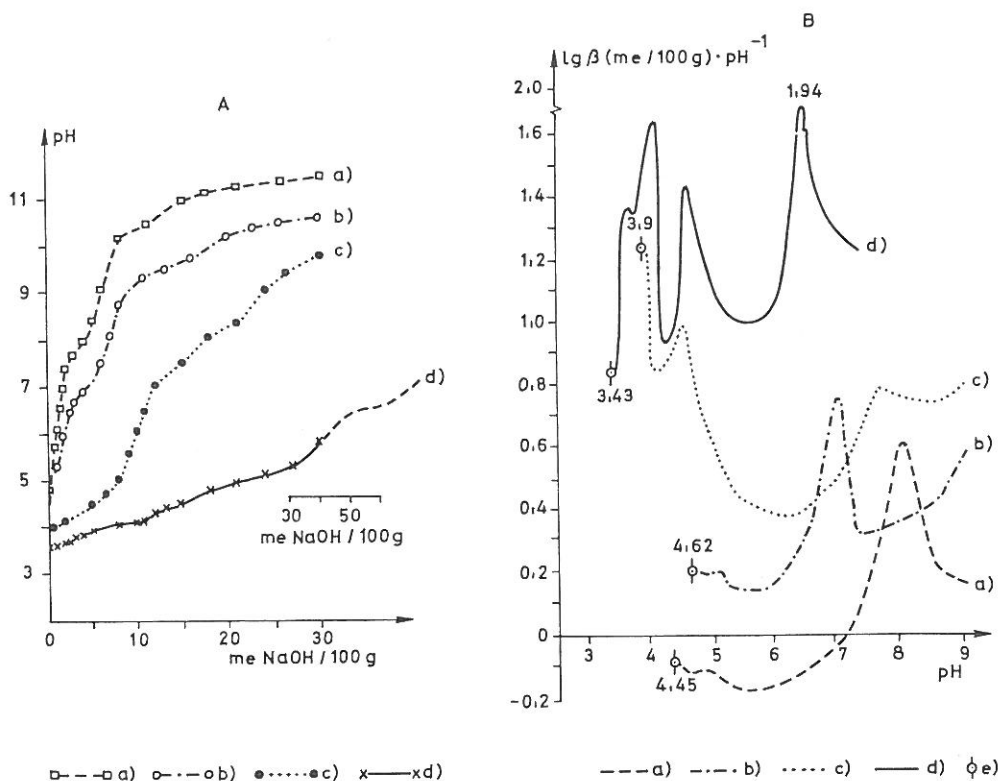
A talajminták néhány fizikai és kémiai jellemzője

/1/ Talajtípus és minta-vétel helye	/2/ Minta-vétel mélysége, cm	pH		/3/ K _A	/4/ Agyag /<2µm/	/5/ Szerves anyag, %	/6/ Agyagásvány-összetétel, %				
		H ₂ O	N KCl				I	Sm	Kl	Ka	Mix
a/ Kovárványos barna erdőtalaj /Nyírlugos/	0-20	4,90	4,00	26	4,8	0,4	62	4	7	10	13
b/ Agyagbemosódásos barna erdőtalaj /Nagykanizsa/	0-20	5,10	4,40	36	15,7	1,5	58	6	6	4	14
c/ Agyagbemosódásos barna erdőtalaj /Ragály/	0-20	4,30	3,40	45	31,8	3,4	51	9	-	24	12
d/ Tőzeg talaj /Hanság/	0-20	3,51	3,23	-	33,8*	57,3	-	-	-	-	-
e/ Réti öntés talaj /Rábakecöl/	0-30	7,36	6,71	49	27,0	2,6	25	47	-	20	8
f/ Réti öntés talaj /Rábakecöl/	30-60	7,31	6,58	48	27,0	1,3	25	47	-	20	8
g/ Csernozjom jellegű barna erdőtalaj /Öreglak/	20-40	7,20	6,63	31	14,7	0,75	60	-	15	12	13

Megjegyzés: I: illit; Sm: szemkittetek /főként montmorillonit/; Kl: klorit; Ka: kaolinit; Mix: vegyesrácsú ásványok.
*a 0,02 mm-nél kisebb átmerőjű szemcsék mennyisége.

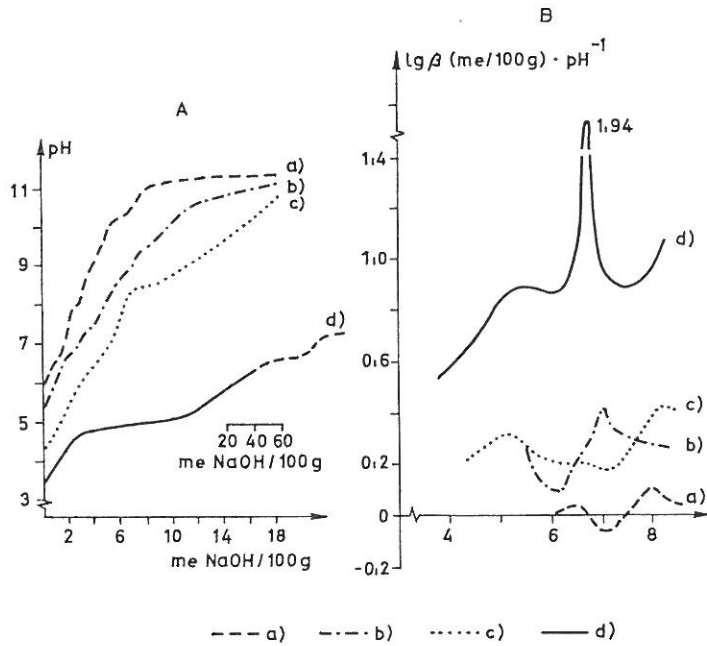
tákat azonos végtérfogatra egészítettük ki. Két órás rázatás és 12 órás állás után a mintákat N_2 gáz átbuborékolásával CO_2 -mentesítettük, végül mértük az egyensúlyi pH-kat. Hasonlóan végeztük a gyengén lúgos talajok összes lúgosságának titrálását is, mérőoldatként 0,01 M HCl-at használva. A nem kicserélhető savanyúság titrálása előtt, az előzőek szerint készített szuszpenziók szilárd- és folyékony fázisát különválasztottuk. A szűrletet meg-titráltuk /kicserélhető savanyúság/, a visszamaradt talajt pedig ismét szusz-pendáltuk 1 M KCl-dal és az összes savanyúság vizsgálatánál leírt módon meghatároztuk az egyensúlyi pH-kat. A titrálási görbéket a 3., 4. és 5. ábrán közöljük.

A kicserélhető Al-ionokat 1 M KCl-dal /LIN és COLEMAN, 1960/, a hidroxid-polimerekben és a kisebb stabilitású komplexekben kötött Al^{3+} -ot 4,8 pH-jú, 1 M ammóniumacetát-ecetsav pufferoldattal /PRATI és BAIR, 1961; MC LEAN, 1965, 1976/ vontuk ki a talajból. A szerves komplexek, az amorf és a gyengén kristályosodott vegyületek egyensúlyi Al-tartalmának mobilizálásához pedig 3,0 pH-jú 0,1 M-os ammóniumoxalát-oxálsav puffert alkalmaztunk /1:20 talaj:oldó-



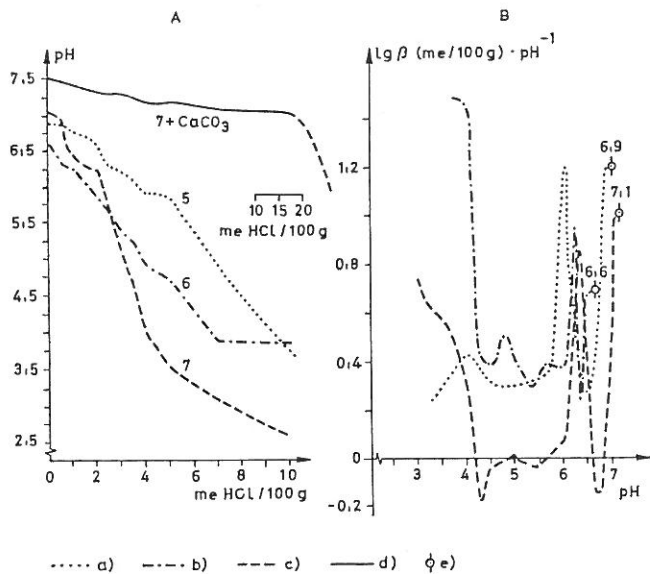
3. ábra

Savanyú talajok összes savanyúságának titrálási görbéi /A/ és a pufferkapacitás pH-tól függő változása /B/. a/ Kovárványos barna erdőtalaj, Nyírlugos; b/ Agyagbemosódásos barna erdőtalaj, Nagykanizsa; c/ Agyagbemosódásos barna erdőtalaj, Ragály; d/ Tőzeg talaj, Hanság; e/ a titrálás "0" pontja



4. ábra

A nem kicserélhető /maradék/ savanyúság titrálási görbéi /A/ és a $\lg \beta - \text{pH}$ függvények /B/. a/ - e/: lásd 3. ábra



5. ábra

Telített /nem savanyú/ talajok titrálási görbéi /A/ és puffergörbéi /B/. a/ Réti öntés talaj, Rábakecöl /0-30 cm/; b/ Réti öntés talaj, Rábakecöl /30-60 cm/; c/ Csernozjom jellegű barna erdőtalaj, Keszthely-öreglak; d/ Csernozjom jellegű barna erdőtalaj, Keszthely-öreglak + 6 % CaCO₃

szer arány mellett/. A KCl-os és az ammóniumacetátos-extraktum Al^{3+} -koncentrációját aluminonos módszerrel /LINDSAY, 1959/, az ammóniumoxalátos oldatét pedig atomabszorpciós spektrofotométerrel mértük /3. táblázat/. A 3. táblázat adatainak értékelésekor szem előtt kell tartani, hogy

- a számértékek az adott kísérleti körülményeknek megfelelő egyensúlyi állapotot tükrözik;

- a hatékonyabb extraháló szer, pl. a 3,0 pH-jú NH_4 -oxalát, a többi frakció /a mozgékonyabb Al-formák/ arányos részét is oldatba viszi, s

- a kivonószerek korlátozott szelektivitása miatt, a különböző vegyület-formák mennyiségét nem lehet pontosan megállapítani.

3. táblázat

A mobilis Al-frakciók megoszlása a vizsgált talajokban

/1/ A talajminta származási helye	/2/ Kicserél- hető Al^{3+}	/3/ 4,8 pH-jú, 1 M NH_4 -acetáttal kivonható Al^{3+}	/4/ 3,0 pH-jú, 0,1 M NH_4 -oxaláttal kivonható Al^{3+}
me/100 g			
Nyírlugos	0,74	1,70	3,50
Nagykanizsa	0,15	1,17	6,11
Ragály	3,23	4,34	11,89
Hanság	5,00	5,09	26,67
Rábakecöl /0-30 cm/	-	0,08	9,06
Rábakecöl /30-60 cm/	-	0,09	8,89
Öreglak	-	0,13	4,00

Az eredmények és értékelésük

Titrlási görbék

A titrlási görbék hasznos információkat adnak a talaj puffer-sajátosságairól.

a/ Megállapítható, hogy bizonyos mennyiségű sav, illetve bázis mennyire változtatja meg a szuszpenzió pH-ját /3. és 5. ábra, A/, s ebből a talaj sav-bázis érzékenységére lehet következtetni.

b/ Becsülhető a nem kicserélhető felületi savanyúság /4A. ábra/.

c/ A görbék alakjának és egymáshoz viszonyított helyzetének változása, mennyiségben és minőségben különböző savas csoportok jelenlétére utal.

d/ A töréspontok és az ellaposodó szakaszok megmutatják, hogy milyen pH-intervallumokban lép fel erősebb pufferhatás.

e/ Fontos támpontul szolgálhatnak a permanens és a változó töltések mennyiségének közelítő számításához.

Mivel erősen savanyú talajokban /pH < 4,5/ a változó töltésű helyek jó-részt protonált állapotban vannak, a kicserélhető bázisok /Ca, Mg, K, Na/, valamint a kicserélhető Al^{3+} - és H_3O^+ -ionok gyakorlatilag csak a permanens /p/ töltésekhez kapcsolódhatnak (/2/ egyenlet). Ezért a p megadható, mint

$$p = (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na})_{\text{ad}} + \text{Al}^{3+}_{\text{ad}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{ad}} = S + \text{kicserélhető aciditás} \quad /11/$$

ahol az "ad" index az adszorbeált állapotot jelöli. A változó töltéseket /v/ pedig az adott pH-nál /pH = 7,0, vagy pH = 8,2/ mért nem kicserélhető savanyúság mutatja, vagy ha a megfelelő T-érték ismert, a $v = T - p$ összefüggéssel számíthatjuk.

Gyengén savanyú, semleges és lúgos kémhatású talajoknál a fenti megoldás közvetlenül nem alkalmazható. Ezért a rábakecöli és öreglaci mintákat /számított mennyiségű HCl-val egyensúlyba hozva/ 4,5 pH-ra lesavanyítottuk, majd a légszáraz savanyú talajból kiindulva mértük a kicserélhető bázisok mennyiségét /S'/, illetve meghatároztuk a kicserélhető és nem kicserélhető savanyúságot.

A számított p-, v- és T-értékeket a 4. táblázatban összesítettük. Az adatok azt bizonyítják, hogy a fenti megoldás alkalmas a töltésviszonyok közzelítő értékelésére. Látható továbbá, hogy a vizsgált talajok többségénél a változó töltések jelentős szerepet játszanak a puffer-reakciókban és a kationcsere folyamatokban, s legnagyobb mennyiségben a több szerves anyagot, illitet, kloritot és mobilizálható alumíniumot tartalmazó mintákban fordulnak elő. A számított és mért kationcsere kapacitás /T' és T/ közötti kisebb-nagyobb különbségeket, savanyú talajoknál az Al-hidroxid polimerek és a szerves Al-komplexek jelenlétével, a CaCO₃-tartalmú mintáknál pedig a T-érték meghatározására használt módszer ismert hibáival lehet elsősorban magyarázni.

Puffergörbék

Egy rendszer pufferkapacitása /β/, VAN SLYKE /1922/ definíciója szerint, kifejezhető a

$$\beta = \frac{dm_s}{dpH} = - \frac{dm_b}{dpH} , \quad /12a/$$

makroszkópos változásokra pedig a

$$\beta = \frac{\Delta m_s}{\Delta pH} = - \frac{\Delta m_b}{\Delta pH} \quad /12b/$$

egyenlettel, ahol m_s és m_b a sav, illetve a bázis mennyisége.

Mivel a talajoknál általában több /és nem minden esetben azonos pH-értékeknél jelentkező/ puffer-maximum található, a puffersajátságok részletes értelmezése csak a $\beta = f(pH)$ függvények alapján lehetséges.

A β-pH grafikonokat a titrálási görbék deriválása után szerkeszthetjük. A számításokhoz - a bizonytalanságokkal terhelt grafikus differenciálás helyett - egy erre a célra készített számítógépes programot használtunk. A β-értékek között azonban az egyes pH-tartományokban nagyságrendi különbségek adódtak, ezért a $\beta = f(pH)$ helyett, a $lg\beta = f(pH)$ összefüggéseket ábrázoltuk /3., 4. és 5. ábra B./ . A görbék maximumai a különböző gyökök leg-erősebb pufferhatását /összegezett látszólagos pK-ját/, a minimumok pedig azok részbeni, vagy teljes neutralizációját jelentik.

A puffergörbék értékelésekor a talajtulajdonságokat /2-4. táblázat/, a 2. ábrán közölt puffertartományokat és a fontosabb komponensek /humuszsavak, Al-hidroxokomplexek, fém-hidroxidok/ egyedi pK-it vettük figyelembe.

Összes savanyúság /3B. ábra/. - Mindenekelőtt szembeűnik, hogy a ragályi minta /c/ puffergörbéje a tőzegtalajéhoz /d/, a nyírlugosi minta /a/ görbéje pedig a nagykanizsai talajmintáéhoz /b/ hasonló. Másrészt látható, hogy a vizsgált pH-tartományban - amint az várható is volt - a

4. táblázat

A töltésfajták megoszlása és a töltésmérlegek

/1/ A minta számarzási helye	S me/100 g	/2/ Permanens töltés /p/ S + kicserélhető aciditás *	/3/ Változó töltés /v/ **		/4/ T' = p+v /számított/ pH=7,0 pH=8,2		/5/ T-mért /NH ₄ -acetát/ pH=7,0 pH=8,2		(v/T)·100 pH=7,0 pH=8,2	
			pH=7,0	pH=8,2	pH=7,0	pH=8,2	pH=7,0	pH=8,2		
Nyírlugos	1,14	2,19	1,60	2,40	3,79	4,59	3,75	4,68	42,2	52,3
Nagykanizsa	2,31	3,01	2,70	5,10	5,71	8,11	5,85	8,45	47,2	62,9
Ragály	6,37	12,07	5,48	6,50	17,55	18,57	16,70	18,01	31,2	35,0
Hanság	20,39	33,39	34,50	56,10	67,90	89,49	65,10	91,30	50,8	62,7
Rábakecöl										
/0-30 cm/	15,98	13,31	0,97	2,33	14,28	15,64	15,02	17,40	6,8	14,9
/30-60 cm/	17,07	14,83	0,84	1,81	15,67	16,64	17,02	18,06	5,4	10,9
Öreglak	4,33	3,09	1,15	2,05	4,24	5,14	4,35	5,45	27,1	39,9

* Kicserélhető aciditás: az 1 M KCl-os szuszpenzió szűrletének titrálása pH = 7,0-ig;

** A nem kicserélhető felületi aciditás titrálási görbéből megállapítva;

S': a kicserélhető bázisok /Ca+Mg+K+Na/ mennyisége pH = 4,5-nél;

T: a kationcsere kapacitás, me/100 g.

tőzegtalajoknál a legnagyobbak, és a homoktalajnál a legkisebbek a β -értékei.

A tőzegminta /d/ lúgosításakor három nagy puffermáximum jelentkezett. Az első /4 körüli pH-nál/ feltehetően az ásványi rész permanens töltéseihez kötött H_3O^+ és Al^{3+} oldatba kerülésének, s a szerves Al-komplexek protonleadásának következménye. A második máximum /pH ~4,6/ az Al-hidrokomplexek képződésére, valamint az erősebben savas karboxil csoportok, az $-NH_2$ csoportok és a szerves Al-komplexek deprotonálódására, a harmadik /pH ~ 6,5/ pedig a gyengébb sav karakterű $-COOH$ csoportok ionizációjára és az Al-hidroxid polimerek pufferoló hatására vezethető vissza. Valószínű, hogy a ragályi talajnál /c/ a puffermáximumokat döntően ugyanolyan komponensek, ill. folyamatok okozzák, mint a tőzegnél. A pH ~ 7,5-nél fellépő erős pufferhatásban azonban itt az agyagásványok rácsszélei $-AlOH$ csoportjainak és az oxidok-hidroxidok felületi $-OH$ gyökeinek is jelentős szerepük van.

Az a/ és b/ minta /Nyírlugos és Nagykanizsa/ puffergörbében csak pH ~ 7,9-nél, ill. pH ~ 7,0-nél találunk kifejezett maximumot, ami elsősorban az agyagásványok és az oxidok-hidroxidok felületi $-OH$ csoportjainak, valamint a /b mintánál/ karboxil-gyökök protonvesztésének tulajdonítható.

Maradék /nem kicserélhető/ savanyúság. - A maradék savanyúság titrálási görbéi /4A. ábra/ és puffergörbéi /4B. ábra/ azt mutatják, hogy

- a kicserélhető savanyúság meghatározott részének extrahálása után a szuszpenzió kezdeti pH-ja /a titrálás "0" pontjának értéke/, az ásványi talajoknál észrevehetően emelkedik;

- a maradék savanyúság puffergörbében az összes savanyúságnál kapott maximumok egy része /mégpedig a kicserélhető savanyúságra jellemző része/ teljesen hiányzik, vagy jelentősen csökken, s

- ha a pH > 6; az összes savanyúság és a maradék savanyúság görbéje hasonló lefutású /azonos pH-értékeknél jelennek meg a maximumok/.

Nem lehet azonban figyelmen kívül hagyni, hogy a maradék savanyúság vizsgálatakor lényegesen kisebb puffermáximumokat kaptunk, mint az összes savanyúságnál. Ez egyrészt arra utal, hogy a KCl nem csupán a kicserélhetőnek tekintett komponenseket mobilizálja, illetve az extrakció felborítja a rendszer protonegyensúlyát. Másrészt feltételezhető, hogy a méréseket és az értékelést torzító hibák itt fokozottan érvényesültek.

A telített talajok puffergörbéi /5B. ábra/. - Sav adagolásakor mind a három talajnak pH = 5,8-6,0 körül és 4,5 pH alatt emelkedett jelentősen a pufferképessége. Véleményünk szerint, az előbbi a $HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$ rendszer és a változó töltések funkcionálásával, utóbbi pedig az állandó töltések pufferoló hatásával és az oldódó ásványok protonfogyasztásával értelmezhető.

Összefoglalás

A közlemény a talajok domináns sav-bázis pufferrendszereit, a permanens és a változó töltések eltérő viselkedését, s a pufferolás mechanizmusát ismerteti. Legfontosabb puffer-reakcióknak a következőket tekintik a szerzők: a szerves- és ásványi kolloidok protonfelvétele - protonleadása (/1/-/3/ egyenlet), az Al-hidroxid polimerek és/vagy az Al-hidroxokomplexek átalakulása (/5/-/7/ egyenlet), a könnyen málló ásványok és az organikus fémkomplexek képződése, bomlása (/8/-/9/ egyenlet), valamint a $CaCO_3 - Ca(HCO_3)_2 - CO_2$ - rendszer protontermelése vagy protonfogyasztása (/10/ egyenlet). A talajsavanyúságot hordozó komponensek /gyökök/ és a puffer-

rendszerek feltételezhető működési tartományának összefoglalása után /1. táblázat és 2. ábra/ négy savanyú és három gyengén lúgos feltalaj titrálási görbéjét, a pufferkapacitás pH-tól függő változásait értelmezik /a talajok fizikai és kémiai jellemzőinek, agyagásvány összetételének, illetve az Al-frakciók mennyiségének figyelembevételével/.

Rámutatnak, hogy a titrálási görbék hasznos információkat adnak a talaj sajátságairól, s többek között fontos támpontul szolgálnak a permanens és a változó töltések mennyiségének becsléséhez. Savanyú talajokban /pH < 4,5/ ugyanis a változó töltésű helyek jórészt protonált állapotban vannak, s a kicserélhető bázisok /Ca, Mg, K, Na/, illetve a kicserélhető Al^{3+} /és H_3O^+ / gyakorlatilag csak a permanens töltésekhez /p/ kapcsolódhat (/2/ egyenlet). Ezért a p megadható, mint

$$p = (Ca+Mg+K+Na)_{ad} + Al_{ad}^{3+} + H_3O_{ad}^+$$

ahol "ad" az adszorbeált állapotot jelöli és $Al_{ad}^{3+} + H_3O_{ad}^+$ = a kicserélhető aciditás. Gyengén savanyú, semleges és lúgos kémhatású talajoknál ez a megoldás csak akkor alkalmazható, ha a mintákat a számított mennyiségű HCl-val előbb 4,5 pH-ra lesavanyítjuk, majd a légszáraz savanyú talajból mérjük a kicserélhető bázisok mennyiségét, illetve meghatározzuk a kicserélhető savanyúságot /4. táblázat/.

A titrálási görbék és a $lg \beta = f(pH)$ összefüggések szerint /3. ábra/ a ragályi talaj /c/ puffergörbéje a hansági mintáéval /d/, a nyírlugosi talajé /a/ pedig a nagykanizsai /b/ mintáéval mutat hasonlóságot. A görbék hasonló lefutását döntően ugyanolyan komponensek, illetve folyamatok jelenlétével értelmezhetjük.

Irodalom

- BALLENEGGER R. és DI GLÉRIA J. /Szerk./, 1962. Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BHUMBLA, D. R. and MC LEAN, E. D., 1965. Aluminium in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29. 370-374.
- BLOOM, P. R., 1981. Metal-organic matter interactions in soil. In: Chemistry in the soil environment. 129-150. ASA Madison Wisc. Spec. Publ. No. 40. Madison Wisc.
- BRADY, N. C., 1984. The nature and properties of soils. 9th Ed. McMillan Publ. Co. New York.
- CSERNOV, V. A., 1947. A prirode pocsvennoj kiszlotnoszti. Izd. Ak. Nauk. SzSzsZR.
- COLEMAN, N. T. and THOMAS, G. W., 1967. The basic chemistry of soil acidity. In: Soil acidity and liming. /Eds.: PEARSON, R. W. and ADAMS, F./ Agronomy. 12. 1-41. ASA. Madison. Wisc.
- DI GLÉRIA J., 1965. A talajok savanyúságának és telítettségének kérdése az újabb kutatási eredmények megvilágításában. MTA IV. Oszt. Közlem. XXIV. 301-308.
- ESPIAU, P. et PEYRONEL, A., 1976. L'acidité d'échange dans les sols. Methode de determination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. Science du Sol. 5. 161-175.
- FILEP Gy., 1986. A talajszerkezet fenntartása és javítása. In: A talajtermékenység javítása. Nemzetközi tanácskozás anyaga, Szolnok. MAE. 263-283.
- FILEP Gy., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.

- HSU, P. H., 1977. Aluminium hydroxides and oxyhydroxides. In: Minerals in soil environments. / Eds.: DIXON, J. B. et al. / 99-143. SSSA. Madison, Wisc.
- JACKSON, M. L., 1963. Aluminium bonding in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27. 1-10.
- KAPPEN, H., 1929. Die Bodenazidität. Springer. Berlin.
- LIN, C. and COLEMAN, N. T., 1960. The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24. 444-446.
- LINDSAY, W. L., PEECH, M. and CLARK, O. S., 1959. Determination of aluminium ion activity in soil extracts. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23. 266-269.
- MC LEAN, E. O., 1965. Aluminium. In: Methods of soil analysis. /Ed: BLACK, C. A./ Agronomy. 9. 978-998. Amer. Soc. Agron. Madison, Wisc.
- MC LEAN, E. O., 1976. Chemistry of soil aluminium. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 7. 619-636.
- MC LEAN, E. D., REICOSKY, D. C. and LAKSHMANAN, C., 1965. Aluminium in soils. VII. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29. 374-378.
- PARKS, G. A. and DE BRUYN, P. L., 1962. The zero point of charge of oxydes. J. Phys. Chem. 66. 967-973.
- POSNER, A. M., 1964. Titration curves of humic acids. Trans. 8th Int. Congr. Soil Sci. 17. 161-173.
- POSNER, A. M., 1966. The humic acid extracted by various reagents from a soil. I. J. Soil Sci. 17. 65-78.
- PRATT, P. F. and BAIR, F. L., 1961. A comparison of three reagents for the extraction of aluminium from soils. Soil Sci. 91. 357-359.
- RICH, C. J. and OBENSHAIN, S. S., 1955. Chemical and clay mineral properties of a red-yellow podzolic soil derived from mica schist. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19. 334-339.
- RICHARDS, L. A. /Ed./, 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Handbook No. 60. USDA. Washington, D. C.
- SCHEFFER, F. und SCHACHTSCHABEL, P., 1982. Lehrbuch der Bodenkunde. 11. Aufl. Enke Verlag. Stuttgart.
- SCHNITZER, M. and SKINNER, S. I. M., 1963. Organo-metallic interactions in soils. 2. Soil Sci. 96. 181-186.
- SCHOFIELD, R. K., 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. J. Soil Sci. 1. 1-8.
- SCHOFIELD, R. K. and TAYLOR, A. W., 1954. Hydrolysis of aluminium salt solutions. J. Chem. Soc. 4445-4448. London.
- SCHWERIMANN, U., SÜSSER, P. und NÄTSCHER, L., 1987. Protonenpuffer Substanz in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150. 174-178.
- THOMAS, G. W. and HARGROWE, W. L., 1984. The chemistry of soil acidity. In: Soil acidity and liming. /Ed.: ADAMS, F./ Agronomy. 12. 3-56.
- Tőzegek és tőzegekészítmények fizikai, kémiai és biológiai vizsgálata. MÉM Ágazati Szabvány. MSz-08. 0012 /3-79.
- VAN BREEMEN, N., MULDER, J. and DRISCOLL, T., 1983. Acidification and alkalization of soils. Plant and Soil. 75. 283-300.
- VAN OLPHEN, N., 1963. Introduction to clay colloid chemistry. Intersci. Publ. New York.
- VAN SLYKE, D. D., 1922. On the measurement of buffer values and relationship of buffer values to the dissociation constant of the buffer, and the concentration and reaction of the buffer solution. J. Biol. Chem. 52. 525-570.
- VOLK, V. V. and JACKSON, M. L., 1963. Inorganic pH dependent cation exchange capacity of soils. Clay and Clay Minerals. Proc. 12th Congr. New York. Pergamon Press.

Interpretation of the Forms of Soil Acidity and the Acid-Base Buffering Action of the Soil

G. FILEP and M. RÉDLY

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

Summary

The dominating acid-base buffer systems of the soils, the different behaviour of permanent and variable /pH dependent/ charges and the mechanism of buffering are reviewed. As most important buffer reactions the following are taken into account: protonation and deprotonation of organic and inorganic colloids (Eqs. /1/-/3/), transformation of Al-hydroxide polymers and/or Al-hydroxocomplexes (Eqs. /5/-/7/), development and decomposition of easily weathering minerals and organo-metal complexes (Eqs. /8/-/9/), as well as the proton production or proton consumption of the $\text{CaCO}_3\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CO}_2$ system (Equ. /10/). After summarizing the probable operation range of the components /radicals/ carrying soil acidity and the buffer systems /Table 1 and Fig. 2/, the titration curves and the pH-depending change of the buffer capacity of four acid and three slightly alkaline topsoil samples were interpreted /taking into account the physical and chemical characteristics, the clay mineral composition of the soils and the quantity of Al-fractions/.

It is pointed out that the titration curves give useful information on soil properties, and among others they serve as an important basis for the estimation of the amount of permanent and variable charges. In acid soils, the surfaces carrying variable charges are mainly in protonated position and the exchangeable cations /Ca, Mg, K, Na/, as well as exchangeable Al^{3+} /and H_3O^+ / are practically connected only with permanent charges /p/.

Therefore, "p" can be given, as:

$$p = (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na})_{\text{ad}} + \text{Al}^{3+}_{\text{ad}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{ad}}$$

where: "ad" means the adsorbed /electrostatically bounded/ state, $\text{Al}^{3+}_{\text{ad}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{ad}}$ = exchangeable acidity. In the case of soils with slightly acidic, neutral or alkaline reaction the above solution can be applied only after acidifying the samples to pH 4.5 with a calculated amount of HCl, after which the amount of exchangeable cations is determined and the exchangeable acidity is measured in the air-dried acid soils /Table 4/. In accordance with the titration curves and the $\lg \beta - f(\text{pH})$ relationships /Fig. 3/, the buffer curve of the brown forest soil with clay illuviation /Ragály/ is similar to that of the peat soil /Hanság/ and the curve of the the sandy brown forest soil with thin interstratified layers /Nyírlugos/ is similar to that of the sample from Nagykanizsa. The similar shape of the curves can be interpreted mainly by the presence of the same components and processes.

Table 1. The classification of soil acidity /FILEP, 1988/. /1/ Active /free/ acidity. a/ H_3O^+ ions in the soil solution. /2/ Potential /hidden/ acidity. b/ exchangeable H_3O^+ /bounded to permanent charges/; c/ exchangeable Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ /bounded to permanent charges/; d/ adsorbed Al-hydroxide polymers; e/ organic Al-complexes; loss of protons of f/ the $-\text{Al}-\text{OH}$, $-\text{Al}-\text{OH}_2$, $-\text{Si}(\text{OH})_2$ groups on the edges of the crystal lattices of clay minerals; g/ the $-\text{Al}-\text{OH}$, $-\text{Al}-\text{CH}_2$, $-\text{Fe}-\text{OH}$ and $-\text{Fe}-\text{OH}_2$ groups on the

surface of hydrated oxides; h/ Deprotonation of $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ and NH_3^+ groups /radicals/ of organic materials.

Table 2. Physical and chemical characteristics of the soil samples.

/1/ Soil type and sampling site. a/ Sandy brown forest soil with thin interstratified layers of colloid and sesquioxide accumulation /Nyirlugos/; b/ Brown forest soil with clay illuviation /Nagykanizsa/; c/ Brown forest soil with clay illuviation /Ragály/; d/ Peat soil /Hanság/; e/ Meadow alluvial soil /0-30 cm/ /Rábakecöl/; f/ Meadow alluvial soil /30-60 cm/ /Rábakecöl/; g/ Chernozem brown forest soil /Keszthely-Öreglak/. /2/ Depth of sampling, cm. /3/ Water content corresponding to the upper limit of plasticity /according to Arany/, $\text{cm}^3/100 \text{ g}$. /4/ Clay / $< 2 \mu\text{m}$ /. /5/ Organic matter, %. /6/ Clay mineral composition, %. I: illite; Sm: smectite /mainly montmorillonite/; Kl: chlorite; Ka: kaolinite; Mix: mixed layer minerals. ^{XX} The amount of particles with diameter $< 0.02 \text{ mm}$.

Table 3. The distribution of mobile Al-fractions in the studied soils.

/1/ Place of origin of soil samples. /2/ Exchangeable Al^{3+} . /3/ Al^{3+} extractable with 1 molar NH_4 acetate solution having 4.8 pH value. /4/ Al^{3+} extractable with 1 molar NH_4 acetate solution having 3.0 pH value.

Table 4. The distribution of the types of charges and charge balances.

/1/ Place of origin of the soil sample. /2/ Permanent charge $p = S + \text{exchangeable acidity}^*$. /3/ Variable charge / v /**. /4/ $T' = p + v$ /calculated. /5/ T - measured /by NH_4 acetate method/. * Exchangeable acidity = the titration of the soil suspension in 1 molar KCl solution to $\text{pH} = 7.0$. ** Estimated on the titration curves of the non-exchangeable surface acidity. S' : the sum of exchangeable basic cations / $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$ / at $\text{pH} = 4.5$. T : cation exchange capacity, $\text{me}/100 \text{ g}$.

Fig. 1. Release of Al-ions at the decomposition of silicates.

Fig. 2. The effect range of the buffer materials of the soils. /The buffer range of V.a. and V.b. is related to the mixture of Al-Fe and Si hydroxides and hydrated oxides. A. Variable charges. a/ humus; b/ clay. B. Oxides-hydroxides. VI. Al-hydroxocomplexes and polymers. VII. Organic Al-complexes. IX. Permanent charges. X. Development and decomposition of silicates.

Fig. 3. Titration curves of the total acidity of the acid soils /A/ and the pH-dependent change of the buffer capacity /B/. Soil types: a/ Sandy brown forest soil with thin interstratified layers of colloid and sesquioxide accumulation, Nyirlugos; b/ Brown forest soil with clay illuviation, Nagykanizsa; c/ Brown forest soil with clay illuviation, Ragály; d/ Peat soil, Hanság; e/ "O" point of titration.

Fig. 4. Titration curves of non-exchangeable /remainder/ acidity /A/ and $\lg \beta$ -pH functions /B/. For a/ - e/: See Fig. 3.

Fig. 5. Titration curves /A/ and buffer curves /B/ of base saturated /non-acid/ soils. a/ Meadow alluvial soil /0-30 cm/, Rábakecöl; b/ Meadow alluvial soil /30-60 cm/, Rábakecöl; c/ Chernozem brown forest soil, Keszthely-Öreglak; d/ Chernozem brown forest soil /Keszthely-Öreglak/ + 6% CaCO_3 .