

Humuszanyagok hatása a talajok felületi tulajdonságaira

¹TOMBÁ CZ ETELKA, ¹LÁMFALUSI ERZSÉBET, ¹SZEKERES MÁRTA
és ²MICHÉLI ERIKA

¹József Attila Tudományegyetem Kolloidkémia Tanszéke, Szeged és
²Gödöllői Agrártudományi Egyetem Talajtani és Agrokémiai Tanszéke, Gödöllő

Bevezetés

A talajok szilárd fázisának összetétele (kémiai, diszperzitásfok és morfológia), valamint a részecskék felületi tulajdonságaitól és az oldat körülményektől függő kölcsönhatása határozza meg a kialakuló talajszerkezetet. A szilárd/folyadék határfelületi tulajdonságokat, az oldatfázis komponenseinek (ionok, polionok, molekulák) felhalmozódását a határfelületi rétegben a szilárd fázis, az állandó (elsősorban agyagásványok) és a változó töltésű (oxidok, hidroxidok) talajalkotók, a polielektrolit jellegű szerves anyagok (humuszanyagok), valamint a részecskék felületén az oldódási-kikapcsolódási folyamatokban kialakuló szerves és szerves fedések befolyásolják. A talajok szerves-ásványi komplexumai humuszanyagokkal módosított felületű szilárd agyagásvány/oxid részecskéknek tekinthetők. A szerves-ásványi komplexumok kialakulását, tulajdonságaikat összefoglaló közleményekben (TAN, 1981; THENG, 1979; SCHNITZER, 1986; HAYNES & HIMES, 1986; FILEP, 1988) részletesen tárgyalják. Általános közelítés, hogy tisztított agyagásványok/oxidok és extrahált humusz komponensek kölcsönhatását tanulmányozzák, azonban ma már egyértelműen állíthatjuk, hogy az ezekből laboratóriumban előállított organominerális komplexek sohasem közelítik megfelelően a természetben képződőket (MICHÉLI et al., 1990), különösen, ha tekintetbe vesszük a talaj ásványi kolloidjainak heterogén katalitikus hatását (WANG, et al., 1986) a humuszképződésben.

A talajrészecskék feltételezett humusz fedésének közvetlen kísérleti bizonyítékként HEIL és SPOSITO (1995) pásztázó mikroszkópos (SFM) képeket közölt. A talajszuszpenziók kolloidstabilitását tekintve feltételezték (HEIL és SPOSITO, 1993) az érdes humusz borítás sztérikus és elektrosztatikus stabilizáló hatását, azonban a kialakuló szuszpenzió szerkezetet, a mechanikai tulajdonságait nem vizsgálták. Manapság már kisszögű röntgen (SAXS) vagy neutron szórás technikákkal is tanulmányozhatók a természetes szubmikroszkópos kolloidok felületi tulajdonságai. SAXS vizsgálatok alapján 10-20 µm részecskeméretű talaj-

frakciókra $2,4 \pm 0,1$ nagyságú felületi fraktál dimenziót közöltek (BORKOVEC et al., 1993), amely, viszonyítva a síkfelületeket jellemző 2,0 felületi fraktál értékhez, a részecskék jelentős felületi érdességét bizonyítja.

Nem ismeretes az irodalomban átfogó vizsgálat arra, hogy a természetes humusz fedések hogyan befolyásolják a talajrészecskék felületi tulajdonságait, elsősorban töltésállapotát, valamint az ezektől függő részecske-részecske kölcsönhatásokat, a talajszuszpenziók kolloid stabilitását és a kialakuló talajszerkezetet.

Jelen munkánkban, amely az OTKA I/5 (T006077) pályázat keretében folyt, egy szisztematikus vizsgálat sor általános következtetéseit ismertetjük, egy talajmintára vonatkozó kísérleti eredmények bemutatásával. A különböző szervesanyag-tartalmú csernozjom talajokból a szerves anyagokat két fokozatban távolítottuk el és az eredeti, a csak kötött humuszt tartalmazó, valamint a humuszmentes mintákat adszorpciós, röntgenszórás, felületi töltés és reológiai módszerekkel vizsgáltuk.

Vizsgálati anyag és módszer

Hasonló ásványi összetételű, de különböző szervesanyag-tartalmú magyarországi csernozjom talajmintákat (Dunaföldvár, Debrecen, Karcag, Iregszemcse) vizsgáltunk. A debreceni csernozjom talaj kationcserélő kapacitása (T érték) 46,1 me/100 g, szervesanyag-tartalma 5,3 %. A mintákat frakcionáltuk, a 15 μm -nél nagyobb részecskéket ultrahangos (UC 005 AJ 1 Tesla) intenzifikálással gyorsított nedves szitálással (szitaszövet: NY 15 Svájc) eltávolítottuk. A szerves-ásványi komplexumokban gazdagabb 15 μm -nél kisebb részecskeméretű frakciókból a humuszanyagot két fokozatban távolítottuk el, először 0,1 mol/l koncentrációjú NaOH-dal a szabad és lazán kötött, majd H_2O_2 -dal az összes szerves anyagot (KÉZDI, 1960). A kezelések után az anyagokat mosással és egyensúlyi dialízissel tisztítottuk.

Szilárd/gáz határfelületi vizsgálatok

A talajok kristályos ásványi komponenseire jellemző röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokat Philips PW 1820/1850 készülékkel $2-45^\circ$ tartományban, a légszáras mintákkal porfelvételeket készítve végeztük el.

A fajlagos felületet és a minták porozitását Micromeritics Gemini 2375 automata készülékkel, 77 K hőmérsékleten, 0-0,95 relatív nyomás tartományban a N_2 gáz adszorpciós és deszorpciós izotermája alapján határoztuk meg. A mérés előtt a minták felületét vákuumban (0,07 Hgmm), 100-105 °C hőmérsékleten egy éjszakán át tisztítottuk meg.

A 0,5 mm rétegvastagságú, tömörített porminták kisszögű röntgen szórását Philips PW 1830 röntgen renerátorhoz ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha})=0,1542$ nm) illesztett Kratky-kamerával 0,2 és 15 mm szórásváltozó tartományban He atmoszférában $20 \pm 0,01$ °C hőmérsékleten vizsgáltuk.

Szilárd/folyadék határfelületi vizsgálatok

A felületi töltés pH függését CO₂-mentes atmoszférában végrehajtott savbázis titrálásokkal határoztuk meg. A mérések és számolások a már közölt módon történtek (TOMBÁ CZ et al., 1995).

A talajszuszpenziók reológiai tulajdonságait HAAKE Rotovisco RV-20, CV-100 Couette-típusú viszkoziméterrel vizsgáltuk. Mérés előtt a mintákat 10 percen át ultrahanggal kezeltük.

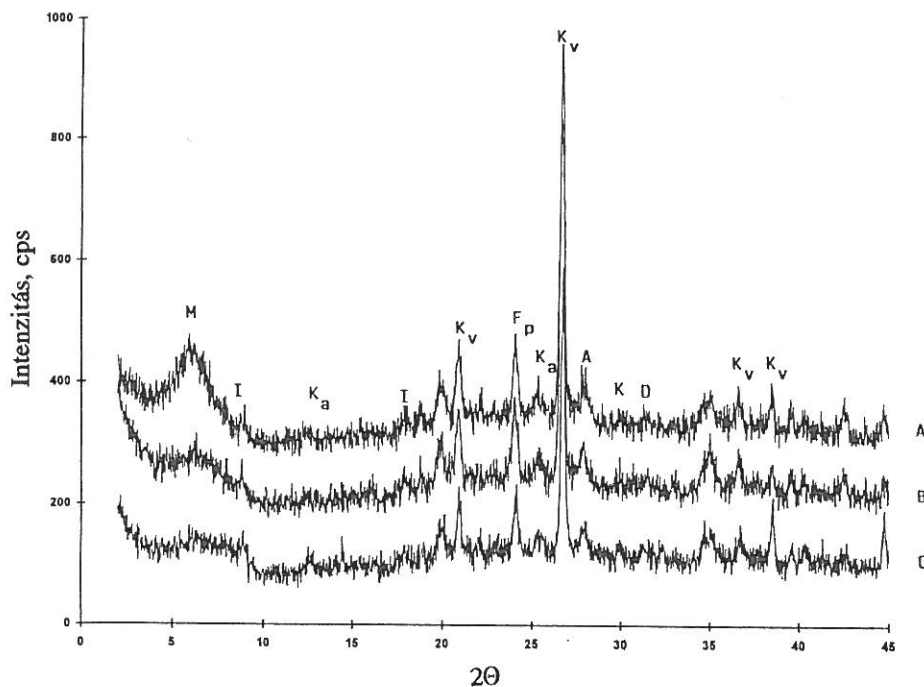
Vizsgálati eredmények és értékelésük

A talajszuszpenziókat fracionáltuk az eredeti ionösszetételt megőrizve, vegyszer (peptizátor) hozzáadása nélkül, ultrahangos dezaggregálással. Az elkülönített 15 µm-nél kisebb részecskéket tartalmazó, szerves anyagban gazdag frakciók mennyisége a különböző talajmintáknál 50 ± 10 % (a debreceni mintánál pl. 53 ± 1 %) volt. Az eredeti talajokhoz viszonyítva a <15 µm-nél kisebb frakciók szervesanyag-tartalma 1,2-1,8-szeresére nőtt, pl. a debreceni talaj szervesanyag-tartalma 3,06 % volt (C %-ban kifejezve), <15 µm frakciójának pedig 3,53 %.

A <15 µm frakciók szervesanyag-tartalmát fokozatosan csökkentettük. A többféle kioldási módszer közül a gyakran alkalmazott NaOH-os extrakciót választottuk (BUZÁS, 1988). A szervesanyag-tartalom csökkenést tekintve általában nem bizonyult elég hatékonynak a lúgos extrakció. A lúggal extrahált minták szervesanyag-tartalma 5-40 %-kal csökkent, pl. a debreceni <15 µm talajfrakciónál 3,53-ról 3,42 C %-ra. A minták maradék, kötött szervesanyag-tartalmát kémiai oxidációval (H₂O₂) roncsoltuk el (KÉZDI, 1960). Noha kis mennyiségű, 0,1-0,5 C %-nyi, a debreceni mintánál pl. 0,17 C %, szerves anyag a roncsolás után is kimutatható volt, a továbbiakban ezekre a humuszmentes minta elnevezést használjuk.

A porminták röntgendiffrakciós vizsgálata azt mutatta, hogy a szerves anyagok eltávolításával a kristályos szilárd fázisban lényeges változás nem történt. Ezt illusztrálják az 1. ábrán a debreceni talajból készített minták röntgendiffraktogramjai. Eltérés csak a kis szögek tartományában mutatkozik, az eredeti talajfrakcióhoz (A) viszonyítva a lúgos extrakció utáni minták (B, C) széles szmektit csúcsa (2θ~6°) még diffúzabbá válik. Ennek oka a szmektit lapok rendezettségének csökkenése a lúgos kezelésnél lejátszódó Ca-Na ioncsere miatt.

A talajok szilárd fázisának fajlagos felület meghatározása fontos, de metódikai szempontból problematikus. A N₂ adszorpciónál általános probléma az adszorbensek felületének heterogenitása (PACHEPSKY, 1995), a talajoknál pedig ezen túl, hogy a szmektit lamellák közötti térbe a N₂ molekulák nem tudnak behatolni. Ezzel a módszerrel csak a külső felület és a mezopórusok (2-50 nm) határozhatók meg.



1. ábra

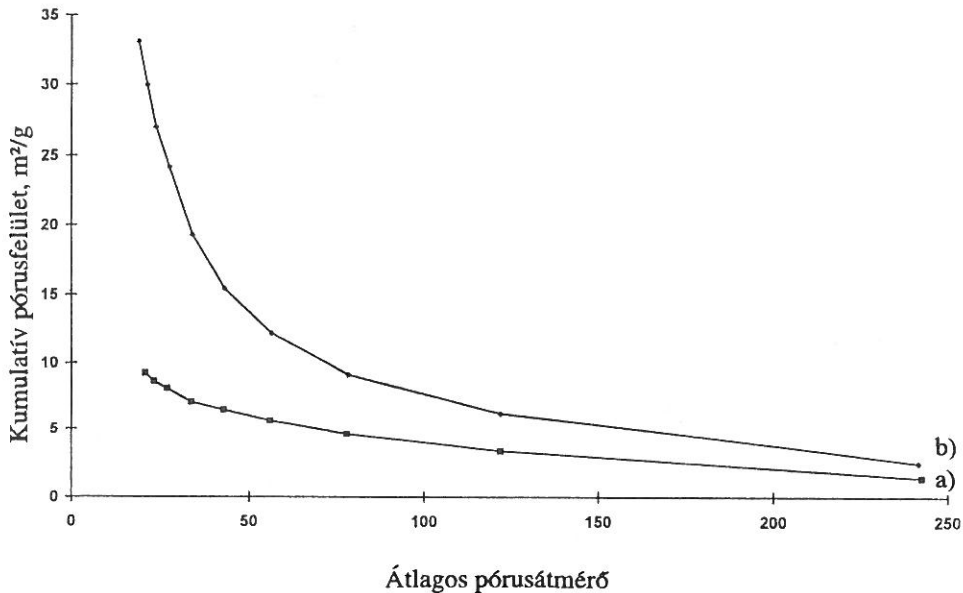
Csernozjom talajból (Debrecen) frakcionálással, majd a szerves anyagok fokozatos eltávolításával készített minták röntgendiffraktogramjai: A. <math><15\ \mu\text{m}</math> eredeti talajfrakció (intenzitás 200 cps egységgel eltolva), B. Lúggal extrahált, kötött humuszt tartalmazó frakció (intenzitás 100 cps egységgel eltolva), C. Oxidált, humuszmentes frakció.

Jelmagyarázat: M = montmorillonit, I = illit, K_a = kaolinit, K_v = kvarc, F_p = földpátok, A = albit, K = kalcit, D = dolomit

Az eredeti <math><15\ \mu\text{m}</math> frakciók, valamint az oxidált, humuszmentes minták N_2 adszorpciós-deszorpciós izotermái hiszterézist mutattak, amely a pórusokban lejátszódó kapilláris kondenzáció következménye. A linearizált BET egyenlet (BUZÁS, 1988; FILEP, 1988) alapján számolt fajlagos felületek minden esetben lényegesen (1,5-3,4-szer) nagyobbak voltak a humuszmentes mintáknál, mint az eredeti frakcióknál. A debreceni minta <math><15\ \mu\text{m}</math> frakciójának fajlagos felülete $9,7\ \text{m}^2/\text{g}$ értékről $32,8\ \text{m}^2/\text{g}$ -ra növekedett a szerves anyagok eltávolítása után. Hasonló mértékű fajlagos felület növekedést közöltek (PENNELL, 1995; PACHEPSKY, 1995) különféle talajokból H_2O_2 -os oxidációval preparált mintákat hasonlítva az eredeti talajokhoz. A fajlagos felület növekedéssel ellentétesen a BET egyenlet C állandója, amely az adszorpció energiájával összefüggő állandó (BUZÁS, 1988; FILEP, 1988; PENNELL, 1995; PACHEPSKY, 1995) minden esetben csökkent, ami arra utal, hogy a szerves anyag fedések a felület legaktívabb

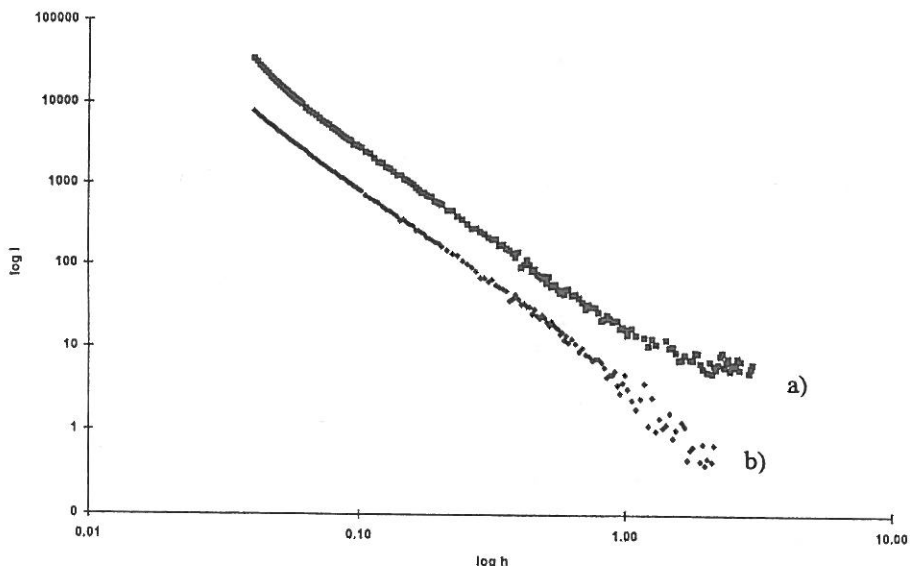
részei. Az eredeti talajok és a humuszmentes minták $C_c/C_{ox} \sim 1,39 \pm 0,06$ hányadosainak állandósága a felület minőségének azonos jellegű változását jelzi. A természetes szerves anyagok eltávolításával jelentősen növekvő fajlagos felületet a hordozó ásvány alapvetően nagyobb felületével, ill. a humusz-hidak elroncsolásával növekvő diszperzitás fokkal magyarázzák (PENNEL, 1995). Mindkét feltevés valószínűnek tűnik, azonban mind a közölt, mind az általunk mért fajlagos felület növekedés sok esetben jóval nagyobb, mint a feltételezett mechanizmus alapján várható. A deszorpciós ágak pórus statisztika analízis eredményeiből kiderült, hogy a pórusok mennyisége nő a H_2O_2 -os oxidáció után, amit a kumulatív pórusfelület pórusméret függvények is mutatnak a 2. ábrán a debreceni talaj esetén. Feltételezzük, hogy a humuszanyagok az ásványi részecskék külső felületén, annak pórusait beborítva/eltömve helyezkednek el, így az eredeti talajban a pórusok alig hozzáférhetők a N_2 molekulák számára, viszont az összes pórus felszabadul a szerves anyagok oxidációja után.

Az eredeti $<15 \mu m$ frakciók és a humuszmentes porminták (3. ábrán pl. a debreceni talajra vonatkozó) kisszögű röntgenszórás görbék mutatják, hogy a szerves anyagok eltávolítása nem befolyásolta jellemzően a szórásintenzitásokat, azaz a mintákban lévő inhomogenitások átlagos elektronsűrűség különbsége nem változott észrevehetően a néhány tömeg százaléknyi szerves anyag eltávolításával. A szórásgörbék értékelése olyan összetett, sokkomponensű, polidiszperz rendszerek esetén, mint a talajok kellő körültekintést igényel (KRATKY & LAGGNER, 1987). Talajmintákra vonatkozó irodalom (BORKOVEC et al.,



2. ábra

Kumulatív pórusfelület pórusátmérő függvények a debreceni talaj $<15 \mu m$ eredeti frakciójára (a) és az oxidált, humuszmentes (b) mintájára.



3. ábra

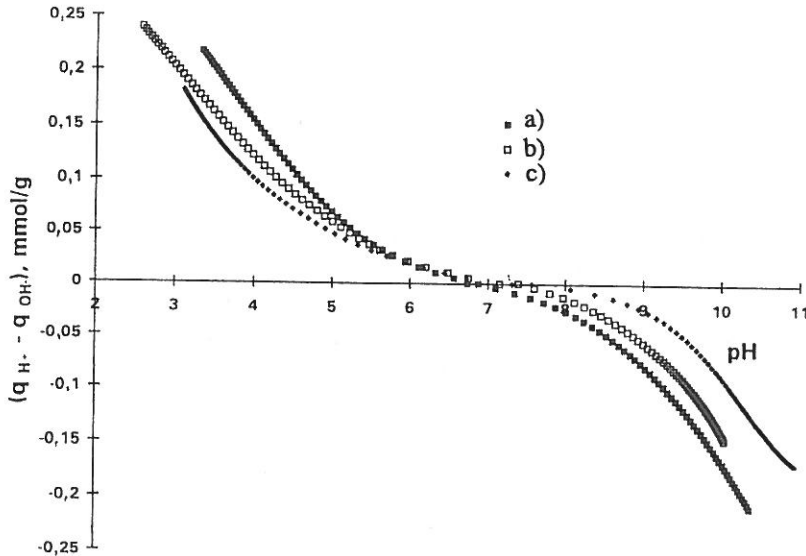
A debreceni talajból készített minták SAXS szórásgörbéi.
a: eredeti talaj, b: humuszmentes talaj

1993) alapján, ha a szórásgörbék hatványfüggvény $(I(h) \propto h^{-\alpha})$ szerinti illesztése elvégezhető legalább egy nagyságrendnyi szórásvektor intervallumon, frakcionált mintáknál a $\log \bar{I}(h)$ vs. $\log h$ ábrázolásból felületi fraktál dimenzió (D_s) számolható a rés kollimációs kamerák (Kratky) esetén érvényes $\alpha = 5 - D_s$ összefüggés alapján. A számolt D_s értékek a vizsgált mintákra 2,6 és 2,9 közé estek, hasonlóan az irodalomban közltekhez (BORKOVEC et al., 1993), amely egyrészt a polidiszperzitás, másrészt a részecskék felületi érdességének következménye. A humuszmentes minták felületi fraktálja minden esetben csökkent az eredeti talajfrakciókhoz képest, a debreceni talajnál pl. 2,72-ről 2,66-ra. A felületi fraktál csökkenése a humusz eltávolítással a részecskék felületi érdességének csökkenését mutatja, jó összhangban a gázadszorpció eredmények alapján valószínűsített külső humusz fedésekkel, amelyek a szemcsék felületi (HEIL & SPOSITO, 1993), néhány tíz nanométernyi kiemelkedéseivel azonosíthatók.

Indifferens elektrolittal beállított különböző ionerősségű szuszpenziók savbázis titrálásából számolható nettó felületi töltéstöbblet pH függvények az irodalomban közltekhez (SPOSITO, 1984) hasonló lefutásúak voltak. Olyan összetett rendszereknél, mint a talajok, ahol a változó (oxidok [TOMBÁ CZ et al., 1995], humuszanyagok [EPHRAIM et al., 1995; DE WIT et al., 1993]) és állandó (agyagásványok [MEHRIAN, 1992]) töltéssűrűségű komponensek nem egyszerű fizikai keverékként vannak jelen, a szilárd felület bruttó H^+/OH^- fogyasztásából számolt nettó felületi töltéstöbbletek pH-függésének korrekt elemzése nagyon

összetett feladat. Talajok esetén a felületi töltés komponensek mennyiségi elemzésére és a töltés egyensúlyok megadására komplex mérési és kiértékelési módszert javasoltak Sposito iskolájában (POLUBESOVA et al., 1995). Az általunk mért görbék a csekély ionerősség függéstől eltekintve látszólag az egyszerű oxidokkal analóg lefutást mutatnak. A görbék metszéspontját a nettó protontöltés nulla állapotához tartozó pH-val ($pznpc$: point of zero net proton charge) azonosíthatjuk (SPOSITO, 1984; POLUBESOVA et al., 1995), mivel csak a protonok asszociációjával vagy disszociációjával kialakuló felületi helyekre vonatkozik. A szerves anyag fokozatos eltávolításával ezek a metszéspontok (pH_{pznpc}) rendre a nagyobb pH-k felé tolódtak el, nevezetesen 7,0-8,2 közötti pH értékekről 7,2-9,5 pH értékekre a vizsgált talajoknál. Ez a tendencia kitűnően egyezik a humusz fedések negatív töltést hordozó funkciós (elsősorban karboxil és fenolos hidroxil) csoportjainak eltávolítása esetén várható eltolódással, azaz a negatív felületi töltésfelesleg csökkenésével, feltehetően oxid jellegű felületi helyek felszabadulásával. Az oxidált, humuszmentes minták pH_{pznpc} értékei jól közelítik az oxidok pzc-jét (SPOSITO, 1984; TOMBÁ CZ et al., 1995).

A szerves anyagok fokozatos eltávolításával egy másik egyértelmű tendencia is adódott. A 4. ábrán láthatók az egy adott állandó ionerősségnél meghatározott nettó protontöbblet pH-görbék az eredeti <15 μm frakcióra, valamint a részlegesen és teljesen humuszmentesített mintákra, szintén a debreceni talaj



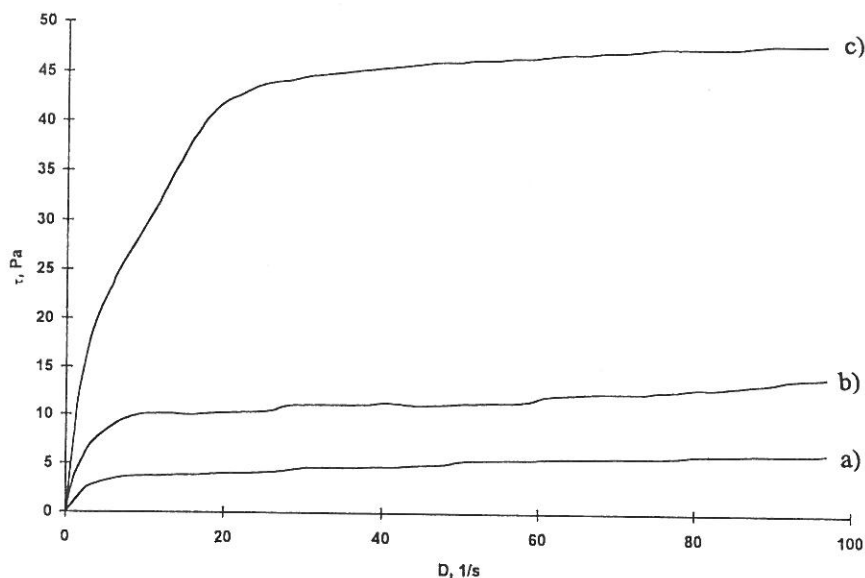
4. ábra

A nettó felületi protontöbblet pH függésének változása a minta (debreceni talajfrakció) humusztartalmával, állandó ionerősségnél (0,1 mol/l KNO_3). a) Eredeti talaj, b) kötött humuszt tartalmazó, c) humuszmentes minta

esetén. A humusz eltávolításával a nettó protontöbbletek a teljes pH-tartományban fokozatosan csökkennek, azaz a felületi aktívhelyek mennyisége a humusztartalom csökkenésével csökken. A felületi helysűrűséget tekintve a különbség még nagyobb, mivel a szerves anyagok eltávolításával a fajlagos felület jelentősen (1,5-3,4-szeresére) nő.

A humusz eltávolítás hatását a részecskék közötti kölcsönhatás által szabályozott szuszpenzió szerkezetre reológiai módszerrel vizsgáltuk. A tömény talaj szuszpenziók folyásgörbéi (BARNES et al., 1989), azaz a nyírófeszültség (τ) sebességgradiens (D), függvények a plasztikus (képlékeny) kaolinit szuszpenziókhoz hasonlóak, pszeudoplasztikus jellegűek voltak. A folyás jellege sem a szerves anyagok részleges vagy teljes eltávolításával, sem a szuszpenziók pH-jával nem változott. A pH változásával kisebb, a szervesanyag-tartalom csökkenésével nagyobb mértékben tértek el egymástól a görbék. A debreceni talaj esetén néhány pH~7 szuszpenzió folyásgörbéjét példaként az 5. ábrán mutatjuk be. Feltűnő, hogy az oxidált, humuszmentes minta folyásgörbéje lényegesen magasabban fut, mint a kötött és teljes humuszt tartalmazóké. Minden vizsgált talajnál, állandó pH-n összehasonlítva, ez a sorrend alakult ki.

A folyásgörbéket a Bingham modell szerint kiértékelve a folyáshatárok (BARNES et al., 1989) is jelentősen növekednek a szerves anyagok csökkenő mennyiségével, ami a szilárd részecskék közötti vonzó kölcsönhatások (TAD-



5. ábra

A debreceni talaj különböző humusztartalmú mintáiból készült 0,4 tömegtörtű vizes szuszpenziók folyásgörbéi. a) Eredeti talaj, b) kötött humuszt tartalmazó talaj, c) humuszmentes talaj

ROS et al., 1993) lényeges növekedését jelzi, mivel állandó térfogattörtű szuszpenziókat hasonlítottunk össze, amelyekben feltehetően a részecske méreteloszlás nem változott meg a szerves anyagok eltávolításával. A vizsgált talajoknál a lazán kötött humusz kioldása csak kisebb mértékű (~2-szeres), míg a kötött humusz oxidációja drasztikus (~10-szeres) folyáshatár növekedéssel járt. A részecskék közötti vonzó kölcsönhatások ilyen mértékű növekedését csakis az eredeti talajokban az ásványi részecskék felületén kötött humusz molekulák feltételezhető sztérikus és elektrosztatikus stabilizáló hatásának részleges, majd teljes megszűnése okozhatta. Az eredeti talajokban az ásványi szilárd részecskék felületét a nagy molekulájú, disszociábilis funkciós csoportokkal bíró humátok valószínűleg több tíz nm vastagságú egyenetlen rétege borítja, így a borítás sztérikus gátja és a disszociált funkciós csoportok elektrosztatikus taszítása miatt a részecskék nem tudják egymást eléggé megközelíteni, a van der Waals vonzás nem tud érvényesülni. A humusz borítás jelentős stabilizáló hatását mutatták ki (HEIL & SPOSITO, 1993) flokkulációs vizsgálatok alapján is. Már a lazán kötött humusz kioldásával is, noha az általunk preparált mintáknál általában kicsi hányad (pl. a debreceni talajfrakciónál 5 %) oldódott ki, növekedett a vonzás a részecskék között, azaz vékonyodott a sztérikus stabilizáló réteg. Az oxidáció után pedig a stabilizáló réteg hiányában a vonzó kölcsönhatások akadálytalanul érvényesülhettek, a kisebb mértékű taszítás csak a szerves részecskék permanens és változó töltéséből eredt, így a humuszmentes minták szuszpenzióiban a kialakult fizikai térháló szilárdsága lényegesen növekedett.

Következtetések

A különböző szervesanyag-tartalmú csernozjom talajokból fokozatosan csökkentett humusztartalmú minták vizsgálata alapján a talajok humusztartalmának eredeti állapotára és a határfelületi tulajdonságokat meghatározó szerepére következtettünk.

A talajok természetes szerves anyaga az 1-25 nm inhomogenitásokat érzékelő SAXS vizsgálatok szerint az ásványi részecskék felületén egyenetlen réteget alkot, a felületi érdességet növeli. A humuszanyagok lefedik a részecskék mikro- és mezopórusait, a kisméretű gázmolekulák csak a humuszanyagok oxidációja után képesek behatolni a pórusokba. A talajrészecskék felületi aktív hely sűrűségét, a pH-függő felületi töltést jelentősen növeli a humusz fedések jelenléte, eltávolításukkal egyrészt a nettó protontöltés nulla állapota magasabb pH-k felé tolódik el, másrészt a proton asszociációval vagy disszociációval létrejövő töltések mennyisége lényegesen csökken. Az eredeti talajokban az ásványi részecskék külső, egyenetlen humusz fedése sztérikusan és elektrosztatikusan stabilizálja az ásványi komponenseket. Eltávolításukkal a talajszuszpenziók kolloid stabilitása lényegesen csökken, a szuszpenzió szerkezete merevebbé válik, a kialakuló fizikai térháló szilárdsága nő. A humusz fedések részleges eltávolításával fokozatosan módosulnak a határfelületi tulajdonságok, a teljes

humuszmentesítés simább felületű, nyitott mikro- és mezopórusú, kisebb felületi töltéssűrűségű, nagyobb adhéziójú, sztérikusan nem stabilizált rendszereket eredményez.

A természetben kialakuló nedves és száraz talajszerkezet értelmezését model vizsgálataink tapasztalatai elősegítik.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a talajok ásványi részecskéinek felületén kialakuló természetes humusz fedések befolyását a talajok felületi tulajdonságaira, töltésállapotára, valamint az ezektől függő részecske kölcsönhatásokra, a talajszuszpenziók kolloid stabilitására és a kialakuló talajszerkezetre.

Különböző szervesanyag-tartalmú csernozjom talajok ultrahang-kezeléssel intenzifikált nedves szítálásával előállított szerves anyag dús, 15 μm -nél kisebb részecskéket tartalmazó frakciójából a szerves anyagokat lúgos extrakcióval, majd H_2O_2 -os oxidációval eltávolítottuk. Az eredeti frakció, a kötött humuszt tartalmazó és a humuszmentes minták röntgendiffrakciós, gázadszorpciós, kismögű röntgen szórás, valamint pH-függő felületi töltés és reológiai vizsgálatait végeztük el.

Irodalom

- BARNES, H. A. et al., 1989. *An Introduction to Rheology*. Elsevier. Amsterdam.
- BORKOVEC, M. et al., 1993. Surface area and size distribution of soil particles. *Colloids Surfaces A. Physiochem. Eng. Aspects*. **73**. 65-76.
- BUZÁS I., 1988. Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv. INDA 4231 Kiadó. Budapest.
- DE WIT, J. C. M. et al., 1993. Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **27**. 2005-2014.
- EPHRAIM, J. H. et al., 1995. Potentiometric titrations of humic substances: Do ionic strength effects depend on the molecular weight? *Environ. Sci. Technol.* **29**. 622-628.
- FILEP GY., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- HAYNES, M. H. B. & HIMES, F. L., 1986. Nature and properties of humus mineral complexes. In: *Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. (Eds.: HUANG, P. M. & SCHNITZER, M.) 103-158. Soil Sci. Soc. Am. Madison. Wisc.
- HEIL, D. & SPOSITO, G., 1993. Organic matter role in illitic colloids flocculation: II. Surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**. 1246-1253.
- HEIL, D. & SPOSITO, G., 1995. Organic matter role in illitic colloids flocculation: III. Scanning force microscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**. 266-269.
- KÉZDI Á., 1960. Talajmechanika I. Tankönyvkiadó. Budapest.
- KRATKY, O. & LAGGNER, P., 1987. X-ray small-angle scattering. *Encyc. Phys. Sci. Techn.* **14**. 693-742.

- MEHRIAN, T., 1992. Thermodynamics of the adsorption of organic cations on kaolinite. Thesis. Wageningen University. The Netherlands.
- MICHÉLI, E. et al., 1990. Optical reflectance of artificially prepared organomineral complexes. *Trans. 14th Int. Congr. Soil Sci.* Vol. V. 409-501. Kyoto.
- PACHEPSKY, YA. A. et al., 1995. Parameters of surface heterogeneity from laboratory experiments on soil degradation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**. 410-417.
- PENNELL, K. D. et al., 1995. Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**. 1012-1018.
- POLUBESOVA, T. A. et al., 1995. Surface charge characteristics of podzolized soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**. 772-777.
- SCHNITZER, M., 1986. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: *Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes.* (Eds.: HUANG, P. M. and SCHNITZER, M.) 77-102. *Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisc.*
- SPOSITO, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils.* Oxford University Press. New York.
- TADROS, TH. F. et al., 1993. Correlation of the rheology of concentrated dispersions with interparticle interactions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **79**. 105-114.
- TAN, K. H., 1981. *Principles of Soil Chemistry.* Dekker. New York.
- THENG, B. K. G., 1979. *Formation and properties of clay-polymer complexes.* Elsevier. Amsterdam.
- TOMBÁ CZ, E. et al., 1995. pH-dependent aggregation state of highly dispersed alumina, titania and silica particle in aqueous medium. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **98**. 160-168.
- WANG, T. S. C. et al., 1986. The role of soil minerals in the abiotic polymerization of phenolic compounds and formation of humic substances. In: *Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes.* (Eds.: HUANG, P. M. & SCHNITZER, M.) 252-282. *Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisc.*