

## Az alumínium- és a mangánkoncentráció változása a talajoldatban a savterheléstől és a nedvességtartalomtól függően

<sup>1</sup> CSILLAG JULIANNA, <sup>2</sup> FILEP GYÖRGY, <sup>2</sup> FERENCZ GÉZA és  
<sup>1</sup> LUKÁCS ANDRÁS

<sup>1</sup> MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest és  
<sup>2</sup> Agrártudományi Egyetem, Debrecen

Számos szakirodalmi közlés található a környezetet ért savterhelések egyik legkárosabb következményéről, a talaj szilárd fázisából az alumínium- és mangánionok részbeni mobilizálódásáról, folyadékfázisba kerüléséről (PETRIE & JACKSON, 1984; BACHE, 1986; COZZARELLI et al., 1987; PRUSINKIEWICZ et al., 1992; MAKAROV et al., 1993; DE VRIES et al., 1995; WALNA et al., 1998). A közel másfél száz éve tartó Rothamsted-i szabadföldi kísérletben a kezeletlen parcellákon a talaj pH-jának csökkenésével a KCl- és EDTA-val kivonható Al-tartalom, valamint a növényzet által felvett Al-mennyiség nagymértékű növekedését mutatták ki (BLAKE et al., 1994).

A talaj Al- és Mn-vegyületeinek oldódását igen sok tényező befolyásolja, többek között a szilárd fázis ásványi összetétele, a talaj szervesanyag-tartalma és annak minősége, a kolloidok minősége és az adszorbeált kationok összetétele, a talajoldat koncentrációja és kémiai összetétele, az oldatfázisban lejátszódó komplexképződési reakciók, s a talaj mikroorganizmusai. A talajoldat Al- és Mn-koncentrációjának szabályozásában különösen fontos a kémhatás-, a Mn esetében pedig a kémhatás- és redoxiviszonyok szerepe (BACHE, 1986; FILEP, 1988; GRAHAM et al., 1988; LINDSAY & WALTHALL, 1989; MAY & NORDSTROM, 1991; WOLT, 1994). A talajoldat Al- és Mn-koncentrációja a talaj nedvességtartalmától is függ, erről azonban kevés adat áll rendelkezésre (CSILLAG et al., 1991; FILEP & CSILLAG, 1993).

Mivel az eltérő kísérleti körülmények, a különböző in situ (COZZARELLI et al., 1987; KAZDA & ZVACEK, 1989; MILLER et al., 1992; DE VRIES et al., 1995) és laboratóriumi (GOSS et al., 1992; GIESLER et al., 1996; LAWRENCE & DAVID, 1996; SMAL & MISZTAL, 1996) talajoldat-kinyerési technikák is nagymértékben befolyásolják az oldat összetételét, a mért Al- és Mn-koncentrációk összehasonlító értékelése nehézségbe ütközik.

A talajoldatban „tipikus” Al-koncentrációnak a  $< 0,4 \mu\text{mol/l}$  ( $0,01 \text{ mg/l}$ ) tekinthető, savanyú talajokban azonban ez  $23\text{--}410 \mu\text{mol/l}$  ( $0,6\text{--}11 \text{ mg/l}$ ) körüli is lehet (cit.

in WOLT, 1994). Más források szerint az Al-koncentráció általában 10–350  $\mu\text{mol/l}$  között van, míg kivételes esetben, pl. savanyú szulfátos talajban > 1000  $\mu\text{mol/l}$  (27 mg/l) oldott Al is előfordulhat (cit. in RITCHIE, 1989).

WRIGHT és munkatársai (1989) savanyú talajok szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességű mintáiból centrifugált oldatban (3,4–5,2 pH-tartományban) 10–960  $\mu\text{mol/l}$  Al- és 10–1400  $\mu\text{mol/l}$  Mn-koncentrációt (0,3–26 mg/l Al, illetve 0,5–77 mg/l Mn) mértek. SMAL & MISZTAL (1996) 4,0–5,2 pH-tartományban 6,4–319  $\mu\text{mol/l}$  (0,3–18 mg/l) Mn-koncentrációt, és ennél jóval kisebb Al-koncentrációt: 0,2–21  $\mu\text{mol/l}$  (0,005–0,6 mg/l) találtak. COZZARELLI és munkatársai (1987) liziméteres kísérleteiben pedig pH 3,8–7,0 között 6–1070  $\mu\text{g/l}$  volt az alumínium koncentrációja.

A pH kulcsszerepét a talajoldat Mn-koncentrációjának szabályozásában több mérési adat is alátámasztja. A mangán oldhatóságával kapcsolatos összefoglaló értékelés szerint (GRAHAM et al., 1988), jól szellőző talajokban  $10^{-9}$ – $10^{-3}$  mol/l ( $5,5 \cdot 10^{-5}$ –55 mg/l) a Mn-koncentráció. Szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességtartalmú talaj folyadékfázisában, a pH csökkenésével a Mn-koncentráció (c) igen nagymérvű növekedését mutatták ki (cit. in GRAHAM et al., 1988): pH 7,3; 6,5; 6,15 és 5,2 esetén  $c_{\text{Mn}} = 0,8; 16; 67$  és 182  $\mu\text{mol/l}$  (0,044; 0,88; 3,7 és 10 mg/l) értéket kaptak. PETRIE & JACKSON (1984) pH 6–8 tartományban lineáris összefüggést mutatott ki a talajoldat pH-ja és a Mn-koncentráció logaritmusá között.

A folyadékfázisba kerülő alumínium és mangán mennyiségének ismerete többek között azért fontos, mert felhalmozódott mozgékony formáik toxikusak lehetnek a növényekre (GRAHAM et al., 1988; GOSS et al., 1992; MILLER et al., 1992; BOUDOT et al., 1994; SIMON et al., 1994).

A toxikus hatást számos – sokszor egymásra is ható – tényező befolyásolja, pl. a talaj kémhatása és a redoxiviszonyok, a szilárd fázisban és a talajoldatban jelenlevő egyéb anyagok, pl. a különböző kationok és anionok koncentrációja, ezeknek az Al- és Mn-hoz viszonyított aránya, a szerves anyag mennyisége és minősége, a mozgékony Al- és Mn-ionformák, -komplexek koncentrációja, aktivitása, a növénynek az adott elemmel szembeni érzékenysége stb. (KAZDA & ZVACEK, 1989; RITCHIE, 1989; WRIGHT et al., 1989; SUMNER et al., 1991; BOUDOT et al., 1994; WOLT, 1994). Ezért nem lehet a fitotoxikus hatást kiváltó Al- és Mn-koncentráció egységes küszöbértékét megadni.

A mangán fitotoxikus hatása (pl. terméseszkökenés) sok esetben nagyobb mérvű, mint az alumínium által okozott, mert a mangán oldhatóságának csökkenése magasabb pH-értéknél következik be, mint az alumíniumé; s a redoxiviszonyoktól is függetlenül a mangán pH 6 alatt már toxikus (11–13 mg/l) koncentrációban lehet jelen a talajoldatban (cit. in SUMNER et al., 1991).

Az alumínium és mangán növény általi felvehetőségét (mely valójában a növényi szövetekben felhalmozódott elemkoncentrációkkal fejezhető ki) csak kevés esetben jellemzik a talajoldatban mért koncentrációkkal (KAZDA & ZVACEK, 1989), többnyire a különböző kémiai kivonószerekkel nyert, tág talajoldat arányú kivonatokban kapott értékek alapján becsülik (GRAHAM et al., 1988; WRIGHT et al., 1989; BLAKE et al., 1994).

Feltételezve, hogy a növény általi Al- és Mn-ion-felvétel, illetve az ezzel járó fitotoxikus hatás a talajoldatban mért koncentrációkkal szorosabban függ

össze, mint a kivonószerekkel kapott extraktumok koncentrációival, modell-kísérletben vizsgáltuk a talajoldat Al- és Mn-koncentrációjának a különböző savterhelésektől és nedvességtartalomtól (talaj:víz aránytól) függő változását.

### Anyag és módszer

A kísérleteket egy agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály) felszíni (0-14 cm-es) rétegéből vett mintán végeztük. A talaj fontosabb kémiai és fizikai jellemzőit az 1. és 2. táblázat mutatja.

1. táblázat  
A vizsgált talaj egyes kémiai és fizikai jellemzői

pH		y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	H (%)	T (me/100g talaj)	<0,02	<0,002
H <sub>2</sub> O	KCl					mm (tömeg %)	
4,5	3,2	46	32	2,6	17	61	27

y<sub>1</sub>: hidrolitos aciditás; y<sub>2</sub>: kicserélődési aciditás; H: humusz %; T: kationkicszerelő kapacitás; < 0,02 mm: leiszapolható rész; < 0,002 mm: agyagfrakció

2. táblázat  
A vizsgált talaj víztartóképeség függvényének jellemző értékei

(1) Nedvesség-tartalom	(2) Nedvességpotenciál (kPa)					
	-0,1	-1,0	-20	-100	-250	-1500
θ <sub>v,%</sub>	52,0	49,0	36,4	29,0	24,6	15,7

Megjegyzés: térfogattömeg: 1,36 g/cm<sup>3</sup>; θ<sub>v,%</sub>: nedvességtartalom térfogat százalékban kifejezve; -0,1 kPa: maximális vízkapacitás; -20 kPa: szabadföldi vízkapacitás; -1500 kPa: hervadáspont

A szokásos módon előkészített (szárított, darált, 2 mm-es szitán átengedett) légszáraz talajból kiforralt, szobahőmérsékletre hűtött desztillált víz és megfelelő koncentrációjú sósavoldat hozzáadásával 1:10; 1:5; 1:2,5 és 1:1 talaj:víz arányú szuszpenziókat, valamint -0,1 kPa (pF 0), -20 kPa (pF 2,3) és -100 kPa (pF 3) nedvességállapotú talajmintákat (talaj:víz arány ≅ 1:0,37; 1:0,27 és 1:0,21) készítettünk. A sósavoldat koncentrációját úgy állítottuk be, hogy minden nedvességtartalomnál, illetve talaj:víz aránynál a talajt 0; 5; 12,5; 25; 37,5; 50 és 62,5 mmol HCl/kg talaj savterhelés érje. A mért adatok reprodukálhatóságának ellenőrzésére minden kezelést két ismétlésben végeztünk.

Egy heti állás közben a légmentesen zárható műanyag edényekben tartott szuszpenziókat és a nedves talajokat háromszor összeráztuk, illetve átkevertük. Az intézetünkben készített 0,37 kW teljesítményű, kis fordulatszámú (25/min)

talajkeverőgéppel a vályog mechanikai összetételű nedves talajmintákat egyenletesen át tudtuk keverni. Az egy hétig tartó előkészítés során a benedvesített talaj homogénné vált, az oldat- és szilárd fázis között feltételezhetően kialakult az egyensúlyi állapot.

Az elválasztási művelet megkezdése előtt minden esetben mintát vettünk a géppel átkevert talajból a végleges nedvességtartalom meghatározása céljából. Ez azért szükséges, mert a nedvességtartalom – a párolgás és a keverésnél fel lépő veszteségek miatt – kismértékben változhat, és eltérhet a beméréskor számított értéktől.

A talaj folyadékfázisát (az 1:10; 1:5; 1:2,5 és 1:1 kivonatokat és a talajoldatokat) Beckman J2-21 típusú centrifugában, JA-10 szögrotort alkalmazva, 1 óráan át (-1500 kPa erőt létrehozó) 5000–5400 fordulat/perc fordulatszámra centrifugálva választottuk el. A természetes állapotnak megfelelő nedvességű minták folyadékfázisát dupla-aljú centrifugacsövek alkalmazásával nyertük ki, a korábban (CSILLAG et al., 1991) leírt módon. Ez a centrifugálási technika a konvencionálisan hervadáspontra tekintett -1500 kPa (= pF 4,2) szívóerőnél gyengébben kötött, a növény számára hasznosítható talajoldat kinyerését teszi lehetővé. Az oldatok Al- és Mn-koncentrációját ICP spektrometriás módszerrel határoztuk meg.

Az oldatokban a pH-t minden esetben az elválasztás utáni napon mértük Metrohm kombinált üvegelektóddal. Az 1:1 és 1:5 kivonatokban – 0, 12,5 és 62,5 mmol HCl/kg talaj savterhelésnél – a redoxipotenciált is meghatároztuk. A méréseket Radiometer gyártmányú platina elektróddal végeztük, összehasonlító elektródként telített kalomel elektródot alkalmazva (MURÁNYI, 1988).

A számításokat a két párhuzamos mérés átlagolt adataival végeztük. A pH átlagértékeket a protonaktivitások átlagolásának eredményéből számítottuk.

### Eredmények és értékelés

Korábbi vizsgálatainkkal (CSILLAG et al., 1991; FILEP & CSILLAG, 1993) összhangban a nagyobb savterhelések alkalmazásakor a növény számára felvehető talajoldatban nagymértékben nőtt az alumínium és mangán koncentrációja. A Mn-koncentráció, a legnagyobb savterhelés kivételével, mindig meghaladta az Al-ét, néhány esetben egy nagyságrendnél nagyobb különbség is előfordult. A 3. táblázatban a koncentrációk minimális, közepes és maximális savterhelésnél kapott értékeit tüntettük fel, a talaj maximális és szabadföldi vízkapacitásának megfelelő nedvességtartalomnál.

*Konstans talajnedvesség-tartalmaknál, illetve konstans talaj:víz arányoknál* kiszámítottuk az Al- és Mn-koncentrációnak a folyadékfázis pH-jától függő változását. Kimutattuk, hogy az elemkoncentrációk (c) a pH csökkenésével közel exponenciálisan nőnek. A paraméterbecsléseket az egyenlet linearizált formájával végeztük. A 4. táblázatban az  $\ln c = \ln a - b \text{ pH}$ -függvények meredeksége (b) a Mn esetében kisebb, mint az Al-nál. Kis és közepes savterheléseknél ( $\leq 25$  mmol HCl/kg talaj esetekben) az oldatokban a mangán koncentrációja általában

## 3. táblázat

Al- és Mn-koncentrációk (mg/l) a talaj folyadékfázisában  
(a kísérletben alkalmazott minimális, közepes és maximális savterhelésnél,  
maximális és szabadföldi vízkapacitás mellett)

(1) Savterhelés mmol HCl/kg talaj	-0,1 kPa		-20 kPa	
	Al	Mn	Al	Mn
0	2,7	24	2,7	28
25	84	322	147	459
62,5	570	611	866	821

jóval nagyobb volt, mint az alumíniumé. Az eltérés a nagy savterheléseknél csökkent, a legnagyobb (62,5 mmol HCl/kg talaj) savadagnál pedig a tendencia meg is fordult. Az 1:2,5; 1:1 talaj:víz aránynál és maximális vízkapacitásnyi nedvességtartalomnál a két elem koncentrációja közel egyenlő volt, majd a szárazabb talajban (szabadföldi vízkapacitásnál, valamint a -100 kPa nedvességpotenciálú talajban) az Al-koncentráció meghaladta a Mn-koncentrációt.

A 4. táblázatban az is látható, hogy a vizsgált széles talaj:víz arány tartományban, az alumíniumra számított  $c = f(\text{pH})$  függvények meredeksége a nedvességtartalom csökkenésével, illetve a talaj:víz arány szűkülésével nagyobb mértékben nő, mint a mangáné. Sav hatására az elemkoncentrációk növekedése a talajoldatban egyrészt egyes talajásványok, Al- és Mn-tartalmú vegyületek oldódásának tulajdonítható, de szerepet játszanak a kationcserre folyamatok, a kicserélhető Al- és Mn-ionok deszorpciója is. A mangán dominanciája a talajoldatban feltehetően a Mn-vegyületek nagyobb oldhatóságával és a mangánnak az alumíniumhoz képest jóval kisebb adszorpcióképességével magyarázható.

Ugyanennek a talajnak egy korábban vett mintájára, 0 és 25 mmol HCl/kg talaj savterhelésnél és a jelenlegihez hasonló talaj:víz arány tartományban kapott  $c = f(\text{pH})$  függvény paraméterei (CSILLAG et al., 1991) a jelenleg számítottaktól eltérnek, mivel a korábbi mintánál a talaj:víz arány változásának a pH-ra gyakorolt hatását nem vizsgáltuk. Az 5. táblázat viszont azt bizonyítja, hogy a  $c = f(\text{pH})$  exponenciális függvény független változóját, a pH-t, a savterhelésen kívül a nedvességtartalom is jelentősen befolyásolja. Jelen kísérletsorozat célja éppen az volt, hogy a két tényező (a savterhelés és a talaj:víz arány) hatását a talajoldat Al- és Mn-koncentrációjára szétváltsa. További különbséget okozhatott a talajoldat összetételében az, hogy míg a korábbi kísérletben a savval kezelt talajt szárítottuk, majd a megfelelő mennyiségű desztillált vízzel újra nedvesítve választottuk el a folyadékfázist, jelen kísérletben a mintákat a savas kezelés és homogenizálás után azonnal centrifugáltuk. Fentiekén kívül, a különböző időpontban vett talajminták víztartóképeség függvényei közötti eltérés is hozzájárulhatott az oldatbeli elemkoncentrációk és az illesztett függvények paraméterei között meglévő különbséghez.

4. táblázat

Az  $\ln c = \ln a - b$  pH exponenciális (A) és  $c = a' + b' \{1/(\theta - \theta')\}$  hiperbolikus (B) összefüggések paramétereit konstans nedvességtartalmak, ill. savterhelések esetén

(1) Talaj:víz arány ill. víz- potenciál	(2) Paraméterek (A)			(3) Sav- terhelés mmol HCl/ kg talaj	(4) Paraméterek (B)		
	ln a	b	r <sup>2</sup>		a'	b'·10 <sup>3</sup>	r <sup>2</sup>
<i>Al</i>							
1:10	5,6	1,1	0,86	0	1,0	0,035	0,92
1:5	7,3	1,3	0,96	5	0,6	0,16	0,99
1:2,5	9,4	1,7	0,98	12,5	-0,1	0,56	0,99
1:1	11,5	2,1	0,96	25	4,2	1,9	0,98
-0,1 kPa	12,8	2,4	0,98	37,5	13,2	4,2	0,98
-20 kPa	16,1	3,3	0,99	50	29,1	7,2	0,98
-100 kPa	15,8	3,1	0,95	62,5	52,0	11,0	0,97
<i>Mn</i>							
1:10	10,1	1,0	0,85	0	4,6	0,3	0,93
1:5	6,7	0,8	0,85	5	11,8	1,4	0,96
1:2,5	7,4	0,9	0,84	12,5	26,5	2,9	0,94
1:1	8,8	1,1	0,95	25	44,5	5,1	0,93
-0,1 kPa	10,5	1,4	0,99	37,5	57,3	6,8	0,93
-20 kPa	11,9	1,8	0,89	50	71,5	8,0	0,92
-100 kPa	12,1	1,8	0,95	62,5	70,4	9,8	0,94

c: Al- és Mn-koncentráció (mg/l);  $\theta$ : nedvességtartalom tömeg %-ban kifejezve;  $\theta' = 11,5$  %: a talaj nedvességtartalma -1500 kPa (pF 4,2) nedvességpotenciálnál

Az oldatok redoxipotenciálja – a vártak megfelelően – a pH csökkenésével nőtt. Az 1:1 talaj:víz arányú kivonatokban 0, 12,5 és 62,5 mmol HCl/kg talaj savterhelésnél 360 mV, 450 mV és 620 mV  $E_n$ -értékeket mértünk. (Hasonló adatokat kaptunk az 1:5 kivonatoknál is.) Ennek megfelelően a mangán oldódása összhangban volt a Mn-stabilitási diagramokon feltüntetett tendenciákkal (FILEP, 1988; GRAHAM et al., 1988).

Konstans savterhelésnél az oldott Al- és Mn-koncentrációknak (c) a nedvességtartalommal ( $\theta$ ), illetve a talaj:víz aránnyal történő változását hiperbolikus függvényekkel közelítettük. (Tiszta oldatban ugyanis hiperbolikus függvény, a reciprok jellegű „hígítási görbe” írja le az oldat koncentrációjának a hígulással/töményedéssel bekövetkező változását.) A linearizált

$$c = a' + b' \{1 / (\theta - \theta')\}$$

függvény meredekségének értékei (4. táblázat) azt mutatják, hogy a legnagyobb savterhelés kivételével, a mangán koncentrációja nagyobb mértékben nőtt a talaj:víz arány szűkülésével, mint az alumíniumé, s az eltérés növekvő savter-

heléssel csökkent. A képletben szereplő  $\theta'$  a hiperbola asszimptotája (a herva-  
dáspontra megfelelő nedvességtartalom tömegszázalékban).

A függvények „a” paramétere (a tengelymetszet), mely a „végtelen nagy  
nedvességtartalmú” talaj folyadékfázisának koncentrációját jelenti, mindkét  
elem esetén nagyobb az elméletileg várható 0-nál. Ezt a nagy nedvességtartal-  
magnál lejátszó talajkémiai folyamatok (a kicserélhető Al és Mn deszorpi-  
ciója, gyengén és közepesen oldódó sók feloldódása) idézik elő.

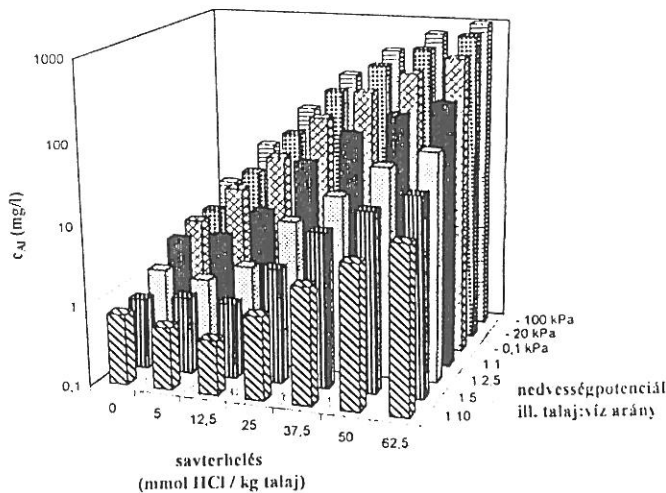
A pH és a nedvességtartalom (talaj:víz arány) változások *összetett hatásának  
kvantitatív értékelése céljából* kiszámítottuk a

$$\ln c_{Al} \text{ (mg/l)} = 10,18 - 1,93 \text{ pH} + 16,16 (1 / (\theta - \theta')), \quad r^2 = 0,89; \quad \text{és}$$

$$\ln c_{Mn} \text{ (mg/l)} = 8,65 - 1,24 \text{ pH} + 18,57 (1 / (\theta - \theta')), \quad r^2 = 0,88$$

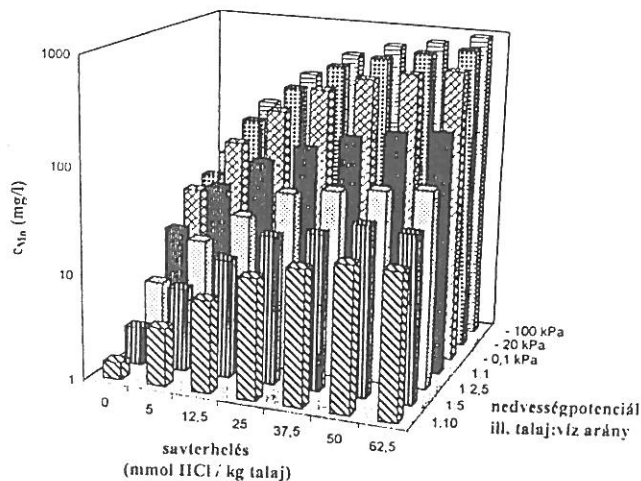
kétváltozós regressziós egyenletek paramétereit is. A kapott háromdimenziós  
felületek (1. és 2. ábra) az oldott Al- és Mn-koncentráció változását mutatják a  
változó körülmények hatására. Bár az egyenletekben a nedvességtartalom, il-  
letve a talaj:víz arány és a pH a független változó, a felületek ábrázolásakor a  
pH helyett a savterhelés szerepel, mivel a kémhatás konstans savterhelés mellett  
is változik a talajnedvességtől, illetve a talaj:víz aránytól függően (5. táblázat).

Az összefüggéseket értékelve kitűnik, hogy az adott talajban, a vizsgált pH,  
illetve talaj:víz arány intervallumban, a savterhelés növekedésével az alumíni-  
um, a rendszer szárazabbá válásával pedig a mangán dúsult fel nagyobb mérték-  
ben a folyadékfázisban.



1. ábra

Al-koncentráció a talaj folyadékfázisában a savterhelés és a nedvességtartalom  
(illetve a talaj:víz arány) függvényében



2. ábra

A Mn-koncentráció változása a talaj folyadékfázisában a savterheléstől és a nedvességtartalomtól (illetve a talaj:víz aránytól) függően

5. táblázat

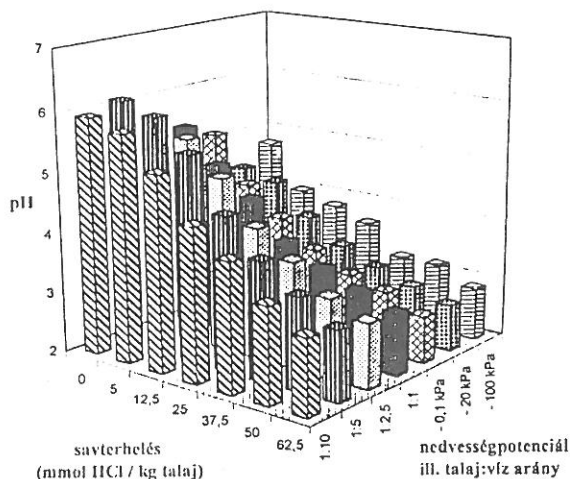
A  $\text{pH} = \log a + b \log \theta$  hatványfüggvény paraméterei  
konstans savterhelések esetén

(1) Savterhelés mmol HCl/kg talaj	(2) Paraméterek		
	log a	b	r <sup>2</sup>
0	3,6	0,9	0,87
5	2,6	1,2	0,96
12,5	2,4	1,0	0,95
25	2,5	0,7	0,93
37,5	2,3	0,6	0,99
50	2,5	0,4	0,89
62,5	2,4	0,3	0,92

$\theta$ : lásd 4. táblázat

A 3. ábrán a folyadékfázis pH-jának a savterheléstől és a nedvességtartalomtól, illetve a talaj:víz aránytól függő változását tüntettük fel. Látható, hogy – amint az várható volt – a savterhelés növelésével az oldatok pH-ja erőteljesen csökken. A nedvességtartalom változásakor ennél jóval kisebb mértékű a pH változása. Összességében a talaj:víz arány szűkülésével a pH csökkenését tapasztaltuk. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy a talajoldat töményedésekor a kolloidok változó töltésű helyeinek mind nagyobb része veszít proto-





3. ábra

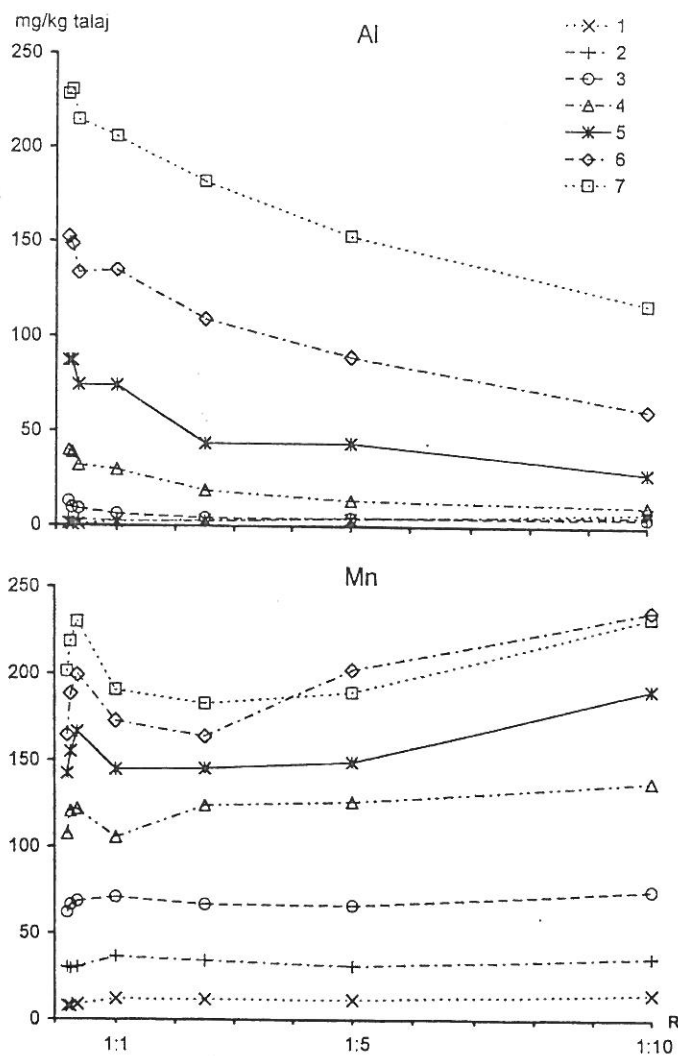
A vizsgált talaj folyadékfázisának pH-ja a savterhelés és a nedvességtartalom (illetve a talaj:víz arány) változásakor

nokat, előidézve az oldat  $H^+$ -koncentrációjának növekedését (VAN OLPHEN, 1963; FILEP, 1988).

Egységnyi tömegű talajból a folyadékfázisba kerülő alumínium és mangán mennyiségét ( $Q$ ) a koncentrációkból számítottuk a talajnedvesség-tartalom figyelembevételével:  $Q$  (mg/kg talaj) =  $c$  (mg/l) ·  $\theta$  (tömeg %)/100. A 4. ábrából kitűnik, hogy míg a kioldott alumínium mennyisége csak a desztillált vizes kivonattal és a legkisebb savterhelés esetén nőtt kismértékben a talaj:víz arány tágulásával (a rendszer hígulásával), a Mn-nál minden savterhelésnél – különösen a nagy hígításoknál – nagyrészt emelkedő tendenciát tapasztaltunk. Ha a savterhelés nagyobb volt, mint 12,5 mmol HCl/kg talaj, az oldatba kerülő alumínium mennyisége a nedvességtartalom csökkenésével nőtt, mert szárazabb talajban a  $H^+$ -aktivitás növekedése az Al-vegyületek nagyobb mértékű oldódását idézi elő. A vizsgált talajnál az alumínium oldatba jutását a pH változása nagyobb mértékben befolyásolta, mint a nedvességtartalomé.

A mangánál a savterhelések hatása kisebb volt, mint a nedvességtartalom növekedésének az oldhatóságot növelő hatása. A rendszer hígulásával többnyire nőtt az egységnyi tömegű talajból a folyadékfázisba jutó mangán mennyisége.

Összefoglalva megállapítható, hogy a savanyú ragályi talaj folyadékfázisában az Al-koncentráció, de különösen a Mn-koncentráció, már kis savterhelésnél (sőt a kezeletlen talaj esetében is) igen nagy. A két elem mennyiségét a talajoldatban, annak pH-értékén kívül, a talaj:víz arány is jelentősen befolyásolja, ezért mindkét tényezőt figyelembe kell venni a növényre káros hatások előrejelzésénél.



4. ábra

A ragályi talajból oldatba került alumínium és mangán mennyisége a talaj:víz aránytól (R) függően, különböző savterhelések esetén. Savterhelés: 1. 0; 2. 5; 3. 12,5; 4. 25; 5. 37,5; 6. 50; 7. 62,5 mmol HCl/kg talaj

### Összefoglalás

Savanyú kémhatású agyagbemosódásos barna erdőtalaj felszíni rétegének mintáin vizsgáltuk a különböző mértékű savterhelések és a talaj nedvességtartalma (illetve a talaj:víz arány) változásának a folyadékfázis Al- és Mn-koncentrációjára gyakorolt összetett hatását.

Kimutattuk, hogy a holtvíznél gyengébben kötött, jól definiált energiaállapotú talajoldat frakciókban és tág talaj:víz arányú kivonatokban – a nagyobb savterhelések kivételével – a mangán koncentrációja jelentősen meghaladta az alumíniumét, és az eltérés a pH csökkenésével kisebb lett. *Konstans talajnedvesség-tartalmaknál, illetve talaj:víz arányoknál* az oldat pH-ja és az elemkoncentrációk között exponenciális összefüggést találtunk. Az alumíniumra számított függvények meredeksége nagyobb volt, mint a mangáné, azaz a savterhelés növelésével a mangán oldódásának mértéke az alumíniumhoz viszonyítva kisebb. *Konstans savterhelésnél* az elemkoncentrációk a nedvességtartalommal (talaj:víz aránnyal) hiperbolikus összefüggés szerint változtak. A legnagyobb savterhelés kivételével a mangán koncentrációja nagyobb mértékben nőtt a talaj:víz arány szűkülésével, mint az alumíniumé, de az eltérés a savterhelés növelésével csökkent.

A talajoldat pH-ja és a nedvességtartalom változásának összetett hatását kvantitatíve jellemző háromdimenziós felületek egyenletei:

$$\ln c_{Al} \text{ (mg/l)} = 10,18 - 1,93 \text{ pH} + 16,16 \{1 / (\theta - \theta')\}, \quad r^2 = 0,89; \quad \text{és}$$

$$\ln c_{Mn} \text{ (mg/l)} = 8,65 - 1,24 \text{ pH} + 18,57 \{1 / (\theta - \theta')\}, \quad r^2 = 0,88$$

(ahol  $\theta'$  a hervadásponthoz tartozó – tömegszázalékban kifejezett – nedvességet jelenti). A függvények jól jellemzik a talajoldat Al- és Mn-koncentrációjának változását különböző körülmények között. Az egyenlet paramétereinek értékei is mutatják, hogy a vizsgált talajban a savterhelés növekedésével az alumínium, a rendszer szárazabbá válásával a mangán dúsul fel nagyobb mértékben a folyadékfázisban.

Vizsgálataink azt mutatják, hogy az *alumínium* oldatba jutását a pH változása nagyobb mértékben befolyásolja, mint a nedvességtartalomé. A *mangán*-nál viszont a savterhelések hatása kisebb, mint a nedvességtartalom növekedésének az oldhatóságot növelő hatása, ezért az alumíniummal ellentétben, a rendszer hígulásával az egységnyi tömegű talajból kioldott mangán mennyisége a legtöbb esetben nőtt.

A fenti kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alap a T 022211 sz. szerződés keretében és a Földművelésügyi és Vidékfejlesztési Minisztérium az FM 27.240/17 /97. sz. szerződés keretében támogatta.

### Irodalom

- BACHE, B. W., 1986. Aluminium mobilization in soils and waters. *Journal of the Geological Society.* **143.** 699–706.
- BLAKE, L., JOHNSTON, A. E. & GOULDING, K. W. T., 1994. Mobilization of aluminium in soil by acid deposition and its uptake by grass cut for hay – a Chemical Time Bomb. *Soil Use and Management.* **10.** 51–55.
- BOUDOT, J. P. et al., 1994. Aluminium toxicity in declining forests: a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). *Ann. Sci. For.* **51.** 27–51.

- COZZARELLI, I. M., HERMAN, J. S. & PARNELL, JR., R. A., 1987. The mobilization of aluminium in a natural soil system: effects of hydrologic pathways. *Water Resources Res.* **23**. 859–874.
- CSILLAG J., FILEP GY. & PINTÉR I., 1991. A szabad  $Al^{3+}$  és az Al-hidroxokomplexek mennyiségének számítása savanyú talajok folyadékfázisában. *Agrokémia és Talajtan.* **40**. 203–217.
- DE VRIES, W. et al., 1995. Impacts of acid deposition on concentrations and fluxes of solutes in acid sandy forest soils in the Netherlands. *Geoderma.* **67**. 17–43.
- FILEP GY., 1988. *Talajkémia*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- FILEP, G. & CSILLAG, J., 1993. Aluminium mobilization as an aspect of the chemical degradation of the soil. *Agrokémia és Talajtan.* **42**. 79–88.
- GIESLER, R. et al., 1996. Reversing acidification in a forested catchment in South-western Sweden: effects on soil solution chemistry. *J. Environ. Qual.* **25**. 110–119.
- GOSS, M. J. et al., 1992. An approach to the identification of potentially toxic concentrations of manganese in soils. *Soil Use and Management.* **8**. 40–44.
- GRAHAM, R. D., HANNAM, R. J. & UREN, N. C. (Eds.), 1988. *Manganese in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht.
- KAZDA, M. & ZVACEK, L., 1989. Aluminium and manganese and their relation to calcium in soil solution and needles in three Norway spruce (*Picea abies*, L. Karst.) stands of Upper Austria. *Plant and Soil.* **114**. 257–267.
- LAWRENCE, G. B. & DAVID, M. B., 1996. Chemical evaluation of soil solution in acid forest soils. *Soil Sci.* **161**. 298–313.
- LINDSAY, W. L. & WALTHALL, P. M., 1989. The solubility of aluminum in soils. In: *The Environmental Chemistry of Aluminum*. (Ed.: SPOSITO, G.) 221–239. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- MAKAROV, M. I., NEDBAYEV, N. P. & KUZNETSOVA, YU. N., 1993. The effect of acid rainfall on the composition of soil solution in forest soils in a model laboratory experiment. *Moscow University Soil Science Bulletin.* **48**. 48–54.
- MAY, H. M. & NORDSTROM, D. K., 1991. Assessing the solubilities and reaction kinetics of aluminous minerals in soils. In: *Soil Acidity*. (Eds.: ULRICH, B. & SUMNER, M. E.) 125–148. Springer-Verlag. Berlin.
- MILLER, E. K. et al., 1992. Aluminum in soil solutions from a subalpine spruce-fir forest at Whiteface Mountain, New York. *J. Environ. Qual.* **21**. 345–352.
- MURÁNYI A., 1988. A talajok redoxtulajdonságainak vizsgálata. In: *Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszertan 2. A talajok fizikai-kémiai és kémiai vizsgálati módszerei*. (Szerk.: BUZÁS I.) 231–232. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- PETRIE, S. E. & JACKSON, T. L., 1984. Effects of fertilization on soil solution pH and manganese concentration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**. 315–318.
- PRUSINKIEWICZ, Z. et al., 1992. The effect of simulated acid rain on the chemical composition of soil solutions. *Ekologia Polska.* **40**. 401–415.
- RITCHIE, G. S. P., 1989. The chemical behaviour of aluminium, hydrogen and manganese in acid soils. In: *Soil Acidity and Plant Growth*. (Ed.: ROBSON, A. D.) 1–60. Academic Press. Sydney.
- SIMON, L. et al., 1994. Aluminum toxicity in tomato. Part 1. Growth and mineral nutrition. *J. Plant Nutrition.* **17**. 293–306.

- SMAL, H. & MISZTAL, M., 1996. Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable light textured soils, S.E. Poland. *Applied Geochemistry*. 11. 81-85.
- SUMNER, M. E., FEY, M. V. & NOBLE, A. D., 1991. Nutrient status and toxicity problems in acid soils. In: *Soil Acidity*. (Eds.: ULRICH, B. & SUMNER, M. E.) 149-182. Springer-Verlag. Berlin.
- VAN OLPHEN, H., 1963. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. J. Wiley. Chichester, New York.
- WALNA, B., SIEPAK, J. & DRZYMAŁA, S., 1998. Mobilization of aluminium under acid precipitation (a laboratory experiment) in the typical soils of the Wielkopolski National Park. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 456. 375-380.
- WOLT, J. D., 1994. *Soil Solution Chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture*. John Wiley & Sons. New York.
- WRIGHT, R. J., BALIGAR, V. C. & AHLRICHS, J. L., 1989. The influence of extractable and soil solution aluminium on root growth of wheat seedlings. *Soil Sci.* 148. 293-302.

*Érkezett: 1999. január 11.*

## Al and Mn Concentrations in the Liquid Phase of a Forest Soil at Different Acid Loads and Water Contents

<sup>1</sup>J. CSILLAG, <sup>2</sup>G. FILEP, <sup>2</sup>G. FERENCZ and <sup>1</sup>A. LUKÁCS

<sup>1</sup> Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest and <sup>2</sup> University of Agricultural Sciences, Debrecen (Hungary)

### Summary

Soil acidification, a type of chemical soil degradation process, is often responsible for the mobilization of several toxic elements, such as Al and Mn in the soil, and for their accumulation in the soil solution. A high concentration of dissolved Al or Mn is toxic to plants and environmental hazards may also arise due to their migration.

Experiments were carried out on samples of the upper horizon of an acidic brown forest soil to study the release of Al and Mn into the soil solution as a function of the decrease in soil pH and the change in soil water content. Air-dried samples of the studied soil were artificially acidified with HCl solutions to different soil water contents: soil suspensions (at 1:10, 1:5, 1:2.5 and 1:1 soil:water ratios) and wet soil samples having water potentials of -0.1 kPa (pF 0), -20 kPa (pF 2.3) and -100 kPa (pF 3) (with 1:0.37, 1:0.27 and 1:0.21 soil:water ratios, respectively) were prepared. Several constant acid loads, corresponding to 0, 5, 12.5, 25, 37.5, 50 and 62.5 mmol HCl/kg soil were applied to each series of changing soil water content. After a one-week equilibration period the liquid phases were separated by centrifugation (with a speed corresponding to -1500 kPa (pF 4.2), the conventional wilting point of plants). Then pH and element concentrations in the soil solutions and extracts were determined. Every treatment was carried out in two parallel samples.

At *constant soil water content*, the Al and Mn concentrations in the liquid phase of the soil increased according to an exponential relationship with decreasing pH. With the exception of the highest acid load, the release of Mn into the soil solution was of a higher degree than that of Al. The difference decreased at lower pH values. At *constant acid load*, the concentrations in the liquid phase increased with decreasing soil water contents according to a hyperbolic relationship. The combined results of the matrix of changing acid load and soil water content ( $\theta$ ) gave three-dimensional surfaces allowing a more detailed interpretation of their joint effects on the accumulation of Al and Mn in the soil solution (Figs. 1 and 2). The surfaces can be described by the following equations:

$$\ln c_{\text{Al}} \text{ (mg/l)} = 10.18 - 1.93 \text{ pH} + 16.16 \{1 / (\theta - \theta')\}, \quad r^2 = 0.89 \text{ and}$$

$$\ln c_{\text{Mn}} \text{ (mg/l)} = 8.65 - 1.24 \text{ pH} + 18.57 \{1 / (\theta - \theta')\}, \quad r^2 = 0.88$$

where  $\theta'$  denotes gravimetric soil water content at -1500 kPa water potential. The parameters of the exponential and hyperbolic relationships and those of the equations of the three-dimensional surfaces show that in the studied soil, with increasing acid load, Al accumulates in the soil solution at a higher degree than Mn. On the contrary, a decrease in water content influences Mn concentration more strongly.

The quantity of dissolved Al and Mn, in unit mass of the soil, as a function of gravimetric soil water content or soil:water ratio similarly showed different tendencies. The release of Al into the liquid phase was influenced by the pH more strong-

ly than by water content. For Mn the impact of increasing water content (which increases dissolution) dominated over the influences of acid loads, therefore its dissolved quantity, in contrast with Al, increased with dilution.

*Table 1.* Chemical and physical properties of the studied soil. *Remarks:*  $y_1$ : Hydrolytic acidity (measured after the first extraction by applying 0.5 mol/l Ca-acetate solution at pH 8.2;  $y_2$ : Exchangeable acidity (measured after the first extraction by applying 1 mol/l KCl solution); H: Organic matter, %; T: Cation exchange capacity, meq/100 g soil; Clay + silt content (< 0.02 mm, weight %); Clay content (< 0.002 mm, weight %).

*Table 2.* Water retention characteristics of the studied soil. (1) Water content, volume %. (2) Water potential, kPa. *Remarks:* Bulk density: 1.36 g/cm<sup>3</sup>; -0.1 kPa: maximum water capacity; -20 kPa: field capacity; -1500 kPa: conventional wilting point.

*Table 3.* Al and Mn concentrations (mg/l) in the soil liquid phase at the minimum, intermediate and maximum acid loads applied in the experiment, and at maximum water capacity and field capacity. (1) Acid load, mmol HCl/kg soil.

*Table 4.* The parameters of (A) the  $\ln c = \ln a - b \text{ pH}$  exponential and (B) the  $c = a' + b' \{1/(\theta - \theta')\}$  hyperbolic relationships at constant water contents and constant acid loads, respectively. (1) Soil:water ratio or water potential. (2) Parameters (A). (3) Acid load, mmol HCl/kg soil. (4) Parameters (B). *Remarks:* c: Al and Mn concentrations, mg/l;  $\theta$ : gravimetric soil water content;  $\theta'$ : soil water content at -1500 kPa water potential = 11.5 %.

*Table 5.* The parameters of the  $\text{pH} = \log a + b \log \theta$  relationship at constant acid loads. (1) Acid load, mmol HCl/kg soil. (2) Parameters. *Remark:*  $\theta$ : See Table 4.

*Fig. 1.* The dependence of the Al concentration in the soil liquid phase on the applied acid load and on soil water content or soil:water ratio. Horizontal axis: Acid load, mmol HCl/kg soil; Water potential or soil:water ratio.

*Fig. 2.* The dependence of the Mn concentration in the soil liquid phase on the applied acid load and on soil water content or soil:water ratio. Horizontal axis: Acid load, mmol HCl/kg soil; Water potential or soil:water ratio.

*Fig. 3.* The dependence of the pH in the soil liquid phase on the applied acid load and on soil water content or soil:water ratio. Horizontal axis: Acid load, mmol HCl/kg soil; Water potential or soil:water ratio.

*Fig. 4.* The quantity of dissolved Al and Mn, in unit mass of the soil, as a function of the soil:water ratio (R) at different acid loads. Vertical axis: mg/kg soil. *Remarks:* Acid load: 1. 0; 2. 5; 3. 12.5; 4. 25; 5. 37.5; 6. 50 and 7. 625 mmol HCl/kg soil.