

OTKA nyilvántartási szám: **T 043574**

A téma megnevezése: **Talajok környezet-geokémiai folyamatainak vizsgálata**

A munka kezdete és befejezése: 2003-2007

ZÁRÓJELENTÉS

Bevezetés:

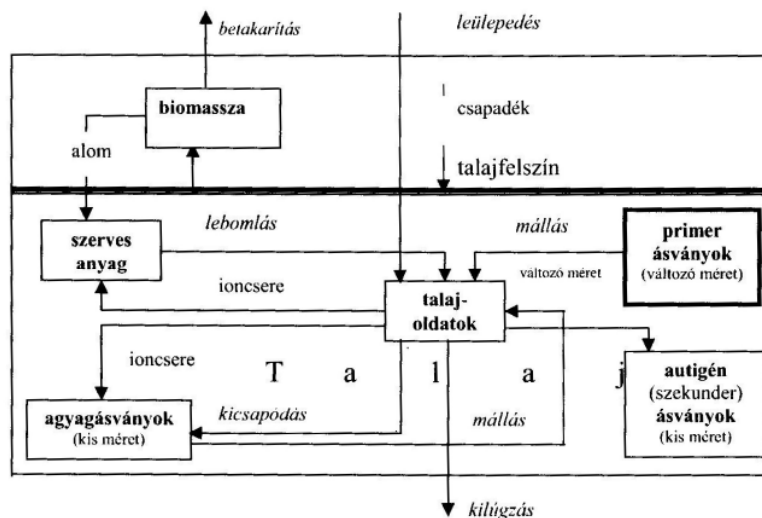
A természeti környezet kémiai és biológiai folyamatai számára a földfelülettől a mállásfolyamatok által már nem érintett közetréteg felső határáig terjedő rész, a talajzóna (pedoszféra) alapvető fontosságú, s nemzeti vagyunk fontos részét képezi. Ez heterogén rendszert alkotó régió intenzív anyag- és energiacsere színhelye. A talaj és a talajt képző alkotók egyidejűleg a mikroorganizmusok, a növények és állatok életteréül szolgálnak. A benne lejátszódó természetes folyamatok és az antropogén hatások miatt a talaj állandó átalakulásnak van kitéve. A természetes folyamatok a talajképződés feltételeitől függően vertikálisan és horizontálisan különféleképpen mennek végbe.

A Veszprémi Egyetem Ásványtani, majd összevonás után Föld-és Környezet-tudományi Tanszékén az OTKA folyamatos támogatásával több mint két évtizede folytatjuk a talajok mineralógiai és kémiai (köztük nyomelem) vizsgálatát. A talaj az ásványszemcsék méretének csökkenésével járó mállási folyamat eredménye. Ezért a 2003-10-16-án megkötött KO-11207/20030403 sz. OTKA kutatási szerződés munkaterve alapján tudományos munkánk kiinduló kérdése az volt, hogy vajon van-e valamilyen összefüggés, megfigyelhető szabályszerűség, a talajszemcsék mérete és ásványos, kémiai összetétele között. A kutatás jellege szerint, nem a gyakorlati talajt, hanem kizárólag a felszíni talajásványok átalakulásának geológiai szempontjait követte.

Mivel e tárgykörben több publikáció és könyv is megjelent, a kutatás részletkérdéseivel ezúttal nem foglalkozunk. Az eddig feltárt eredményekből is csak néhány témakörre szorítkozunk: elsősorban az ásványok talajbeli átalakulásának és szemcseméret-tartományokbeli eloszlásának néhány kérdését tárgyaljuk. Annyit azonban e helyütt is előre kell bocsátanunk, hogy az itt közölt megfigyelések szigorúan a tárgyalt mintákra vonatkoznak. Ezt azért kell kiemelnünk, mert a talaj az ásványok annyira bonyolult és a lokális viszonyoktól (alapkőzet, klíma stb.) függő rendszere, hogy összehasonlíthatatlanul változékonyabb, mint más geológiai képződmények. Ezért a talajok ásványi és kémiai összetételéről globális értelemben nem beszélhetünk. Vizsgálataink nyomán azonban, az ásványátalakulás néhány általánosabban érvényes tendenciája mégis megfigyelhető.

Dinamikus talajvizsgálati módszer, a kutatási módszer elve

A mállás során a talajt érő számtalan hatás többek között abban nyilvánul meg, hogy a lebomló ásványszemcsék egyre kisebb méretűekké válnak és tömegük is az $<5\mu\text{m}$ frakció irányában csökken. A fajlagos felület növekedésével a viszonylag rosszul oldódó ásványok mérete is gyorsuló mértékben kisebbedik. A talaj ilyen típusú ásványait az örökölt, (primer) ill. lebomló ásványok közé soroljuk. A talaj ásványainak egy másik csoportja a talajoldatokból képződő, autigén ásványok körébe tartozik, amelyek szemcseméret eloszlása a lebomlókéval szemben ellentétes (1. ábra). Ez a túltelítettség miatti sok kristálycsíra képződés, illetve az agyagásványok eleve kis szemcseméretének következménye.



1. ábra. A mállási folyamat vázlat

Ily módon az ásványok le – vagy felépülő jellegének megállapítása elsősorban a méretek szerinti frakciókban való eloszlási függvényből vezethető le.

Az erre alapozott módszer teljes egzaktsággal történő alkalmazásának előfeltétele azonban az, hogy valamennyi ásvány szemcséi a frakciókban, homogén egykristályként forduljanak elő. Ekkor beszélhetünk ugyanis valamely ásvány szemcséinek különböző méretű frakciók közötti eloszlásáról. Ez a feltétel a talajokban ilyen eszményi módon természetesen nem teljesül, mivel a szemcsék egy része homo – vagy heteropolikristályos állapotban van. A kérdés tehát az, hogy ez a zavaró körülmény mily mértékben érvényesül; torzító hatása elfedi –e szemcsenagysággal összefüggő jelenségek lényegét.

A szemcsék keletkezése során végbemenő folyamatokat az 1.táblázatban tüntettük fel. A szemcse eloszlása a talajban lehet normális, inverz és vegyes attól függően, hogy az ásvány leépülőben vagy keletkezően van.

1. táblázat. Az ásványszemcsék jellegzetessége a keletkezési folyamat szerint

A szemcse eloszlás	Folyamat	Az eloszlás jellegzetessége
Normális	leépülés	a nagyobb frakcióban az ásvány relatív mennyisége nagyobb
Inverz	Képződés	a kisebb frakcióban az ásvány relatív mennyisége nagyobb
„anomális”	zavart	nem konzekvens

A táblázatban feltüntetett kapcsolatok természetesen nem érvényesülnek tökéletesen minden esetben. Például az <5 μ m frakcióban megjelenő kalcit zöme autigénnek tekinthető ugyan, bár a kristályai nagyobbra is nőhetnek. A nagyobb kalcit kristályok azonban rendszeren az anyakőzet lebomló ásványaiból származnak.

Mintagyűjtés, vizsgálati módszerek

A talajok tanulmányozása során mindenekelőtt a talajtípusok kiválasztásáról kellett dönten. Ebben kisebb szerep jutott a szoros talajtani beosztás figyelembevételének s helyette az anyakőzet földtani értelemben vett típusának ismeretére helyeztünk súlyt de szem előtt tartottuk a gyakorlati alkalmazási lehetőséget, amely megköveteli, hogy az alap kutatás mellett alkalmazott kutatást is végezzünk: kutatást hazánk valamennyi jellegzetes típus talaját vizsgálat alá vonjuk.

Jelen munka keretében, abból az alapvető tényből kiindulva, hogy a földkéregben zajló anyagi átalakulások –a radioaktív és élőanyag kivételével – az ásvány anyagszervezési szintjén játszódnak le, a tanulmányozott publikációk sorában is előtérbe állítottuk a mállás során visszamaradt vagy keletkezett szekunder ásványok vizsgálatát. Nem csupán a talajminták pillanatnyi állapotát és nem a mállás oldott termékeit tanulmányoztuk, hanem a mállás talaj formájában megjelenő eredményét, a szilárd fázisok (ásványok) térbeli minőségi és mennyiségi együttesét. Fentebbi gondolatokból kiindulva kutatásaink során a talaj ásványos, kémiai oxidos vagy nyomelemi összetételének mélység és szemcse-méret szerinti értékeit tettük következtéseink alapjává. A talaj ilyen vizsgálata a rajta végbement mérhetetlen sok átalakulás jelenlegi végeredményét tükrözi, amiből különböző eredetű talajok összehasonlításával a folyamatok egyöntetűségére, vagy különbözőségére, vagyis bizonyos fokú törvényszerűségére vonhatunk le következtetést.

A teljes eljárás hat szakaszra oszlott, melyekkel kapcsolatos műveletek mindegyikét, az eredmények összehasonlíthatósága céljából, szigorúan rögzítettük. A hat szakasz a következő volt:

1. talajmintavételezés
2. a minta előkészítése
3. kvantitatív röntgen fázisanalízis (XRD),
4. röntgenfluoreszcens elem meghatározással (XRFS) és
5. alkalmanként kiegészítő vizsgálatokkal: derivatográfias, elektronmikroszkópi (TEM, SEM), EDAX elem vizsgálattal, TOC analízissel
6. az eredmények statisztikai és grafikai feldolgozása

Mintavételezés

Ásott gödörből, friss bányafal, útbevágás stb. legfelső háborítatlan talajából, egymás alatti 10 cm vastag réteget (~1kg) vettünk ki az anyakőzetig (C – szint), ill. abból is mintegy 10 cm vastag réteget. Ez a mintavétel nem igazodott a talajszintekhez, hanem pontosan 10 cm – enként ismétlődött. Az eljárás alapját az a megfontolás képezte, hogy a szintek pontos határa, laterálisan ingadozó vastagsága sokszor nem, vagy csak bizonytalanul állapítható meg. Mintáink között korábban több paleotalaj is szerepelt, melyekben ezek a szintek alig, vagy egyáltalán nem figyelhetők meg. Fontos az is, hogy e szintek elkülönítése olyan kritériumok szerint történik, amelyek a mérvadó ásványok vertikális elterjedése alapján nem jelentősek.

Az idevágó külföldi szakirodalomban is egyre gyakrabban találkozunk szakaszos, köztük 10 cm – es szakaszokban történő mintavétellel. Vizsgálat tárgyává jelen kutatási periódusban a TIM-hez, az ún. Talajvédelmi Információs és Monitoring Programhoz kapcsolódva 3 db TIM pont talajszelvény mintáit tettük. Veszprém megyében 77 ponton történik évente szeptember-október hónapokban talajmintavétel. A szelvények azonosítója I, S, E betűjelzés után kétjegyű arab szám, majd a 19-es megyekód. I pontok: Olyan információs pontok, amelyek mezőgazdasági művelésű területeken kerültek kijelölésre. S pontok: Speciális pontok, amelyek valamilyen terhelésnek kitett területeken helyezkednek el. (S 57 19) E pontok: Erdészeti területeken, az erdészeti hatóság által kijelölt pontok.

A konkrét talajszelvények az alábbiak voltak:

S 5719 számú TIM szelvény: Tihany közigazgatási területén helyezkedik el, a "Külső-tó" mellett déli irányban lévő szőlő ültetvényben. Főtípus: Közethatású talajok, típus: Humuszkarbonát talaj mely "Asz (0-23 cm) ""A" (23-52 cm) "AC" (52-71 cm) valamint C szintre (71-138) tagolódik, 138 cm alatt kőpad.

A második megmintázott talaj az E 6419 számú TIM szelvény: Veszprém város közigazgatási területén, a volt szovjet katonai gyakorló téren található, egy fiatal cseres erdőrészletben. Főtípus: közethatású talaj, típus: rendzina talaj, mely A1: (0-20 cm), A2 : (20-45) valamint C szintre különül el A talajképző kőzet dolomit ill. mészkő.

A harmadik mintavételi pont az I 34 19 számú TIM szelvény Kővágóórs község közigazgatási területén, gyepterületen (bolygatatlan) területen helyezkedett el. Főtípus: Közép- és Délkelet-európai barna erdőtalajok. Típus: agyagbemosódásos barna erdőtalaj, amelynek szelvényében "Agy ": gyepszintet (0- 7 cm), "A" (7- 28 cm), B₂ szintet: (51-100 cm), valamint 100 cm alatt karbonátos agyag talajképző kőzetet, mint C szintet azonosítottunk.

Minta előkészítése, szemcsefrakciókra bontás

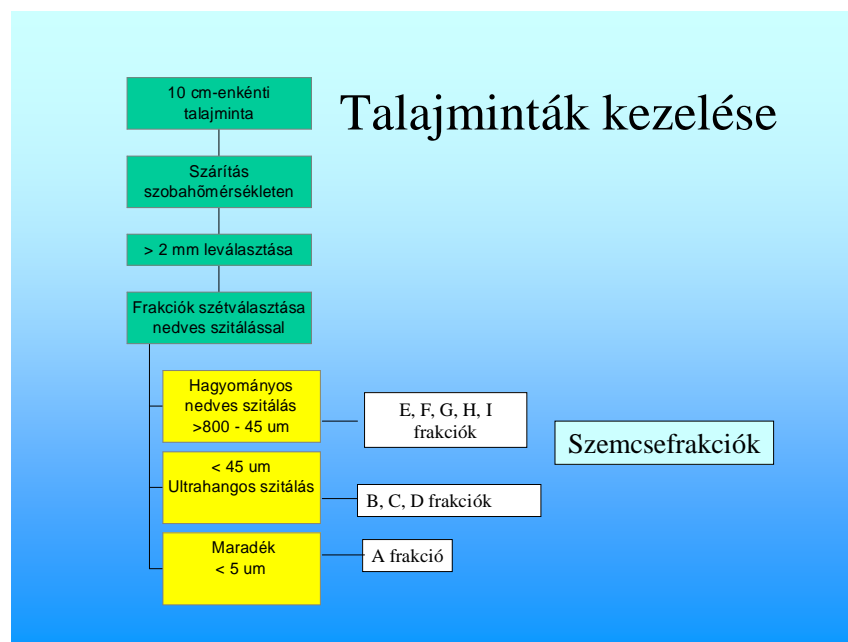
A begyűjtött szelvények 10 cm vastag mintáinak anyagát a szokásos módon gondosan átlagoltuk. Ebből 170 g száraz anyagú részt kivéve 15% - os szuszpenziót készítettünk (ami a <2µm frakcióra – 5% körüli volt). A szuszpenzió készítéséhez használt deionizált vízhez peptizáló, vagy pH módosító szert nem adtunk, de szitálás előtt kéméletes ultrahangos kezelést alkalmaztunk.

Különböző lyukméretű szitán történő átbocsátás a talaj legkülönbözőbb méretű szemcséit méretosztályokba (intervallumokba) sorolja be, melyek határait az egymást követő sziták lyukméreteit jelölik ki. Az osztály elnevezés helyett a mi témánkban kifejezőbb a szemcsefrakció, vagy röviden frakció kifejezést használjuk. A frakciókba eső adatok (ásvány – elem – oxid – nyomelemtartalom) az abszolút gyakoriságot jelentik, amit a továbbiakban az ásvány stb. *eredeti eloszlásnak* mondunk.

A sziták kalibrálása rendkívül időigényes feladat, ezért a gyakorlatban a jóminőségű szitákat gyártó cégek adatait, ellenőrzés nélkül, elfogadják. Mi mindig azonos DIN4188 szitasorozatot használtunk és a szitálási műveletet azonos módon végeztük. Nedves szitálás után a kiszárított anyagot ugyanazon szitán szárazon is átbocsátottuk, mindaddig, amíg a szitamaradék tömege állandósult.

A szitán átjutott <45 µm méretű anyagot további frakciókra (20 – 45 µm, 10 – 20 µm, 5 – 10 µm és <5µm) választottuk szét lézersugárral lyuggatott és ultrahanggal működtetett szitasorozattal. Így elérhető volt, hogy viszonylag rövid időn belül (max. 2 óra) vizsgálatra alkalmas mennyiségű, méret szerint pontosan szelektált anyagot nyerjünk.

A frakciók 110°C – on állandó tömegének mérése után, megállapítottuk a 2. táblázatban feltüntetett frakciók m/m%–ban kifejezett mennyiségét.



2. ábra. Talajminták kezelése

2.táblázat. A szemcsefrakciók jelzése és mérettartománya

Betűjel	Méret (µm)	Betűjel	Méret (µm)
A	<5	F	80-160
B	5-10	G	160-315
C	10-20	H	315-800
D	20-45	I	>800
E	45-80		

Kvantitatív röntgen fázisanalízis (XRD)

A szemnagyság szerint elkészített minták ásványos, kémiai (oxidos) és nyomelem – összetételének meghatározása, (utóbbi kettőt nem minden esetben végeztük el), röntgenvizsgálati módszerekkel történt.

Az ásványos összetétel kvantitatív meghatározásához Philips PW 1710 diffraktométert, PW 1050/70 goniométert, CuK_α sugárzást (40 mA csőáram és 50 kV csőfeszültség mellett), $1^\circ - 1^\circ$ résrendszert, grafit monokromátort, $0,035^\circ / \text{s}$ goniométer sebességét és proporcionális számlálót használtunk. A kiértékelést számítástechnikailag támogatott szoftver segítségével, sok esetben e célra kiválasztott mintákkal történő összehasonlítással (kalibrálással) végeztük. A kimutathatósági határt ásványonként ingadozóan általában 1% körülirek, a pontosságot ± 5 relatív % – nak becsüljük.

A kvantitatív röntgenvizsgálat pontossága sok tényező függvénye. A matrixhatással korrigált intenzitás értékébe pontatlanságot visz a fedésben lévő csúcsok sohasem teljesen pontos felbontása és a konkrétan vizsgált ásvány kémiai összetétele ingadozása és kristályosan rendezetlen állapotának nem pontosan ismert mértéke. Szerencsére vizsgálataink célja nem a minták összetételének pontos ismerete, hanem elfogadható különbségek esetén a meghatározott értékek csökkenő/növekvő tendenciájának megismerése volt. Mivel egy talaj frakcióiban az ásványok minőségi (és vele a mátrixhatás) ingadozása nem jelentős, a kristályosan állapotról is hasonlóságot tételezhetünk fel, ezért a korrigált intenzitásokból megbízhatóan lehet következtetni valamely ásvány relatív mennyiségére. Számos ellenőrző vizsgálat mellett kiemelem az ellenőrzés egy szubjektív elemét is, ami abban állott, hogy a röntgenanalízisben sok évtizedes tapasztalattal rendelkező kolléga adatai, aki kódolt mintákat vizsgált, az utólagos rendezés után, pl. a szemnagyság szerint, szabályos rendezettséget mutatta.

Amennyiben a kristályos fázisok nem tették ki a minta 100%-át, a különbözetet amorf fázisnak tekintettük. Eltekintve attól, hogy ezzel a „zárt adatrendszer” problémáját is bevontuk a vizsgálat körébe, itt előfordul az a bizonytalanság is, hogy egyes ásványok mérete, és relatív mennyisége, pl. goethit, halloysit kicsiny, ezért röntgenreflexiói nem figyelhetők meg. Az ilyen ásványok, kristályos állapotuk ellenére, az amorf komponensek között jelennek meg.

Az „amorf” állapot a talajokban egyéb vonatkoztatásban is figyelmet érdemel. E kifejezés helyett jobb volna a „nemkristályos” fogalmat használni, de az irodalomban rendszerint az amorf terminussal találkozunk. Általános szempontból tekintve az anyag egyik típusában az atomok elrendeződésében rövid távú (nemkristályos), másikéban hosszú távú (kristályos) rend uralkodik. Ha az agyagásványok sajátos felépítését is tekintetbe vesszük, akkor négyféle állapotot különböztetünk meg. Csak rövid távú rend van jelen: *nemkristályos* vagy *amorf*, a hosszú távú rend csak egy vagy két dimenzió irányában érvényesül: *parakristályos* állapot, ugyanez csak három dimenzió irányában: kristályos anyag.

Az *amorf* komponensek tipikus képviselője az opál, amely 0,2 – 4 µm nagyságú elliptikusan elnyúló lapok vagy 0,1 – 0,8 µm nagyságú gömbök alakjában fordul elő. Összetétele: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de, alumíniumot ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 5\%$) és vasat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2\%$) is tartalmazhat.

Parakristályos állapot az ún. nem kristályos alumoszilikátokra, az allofánokra jellemző. Az allofán 30 – 50 Å átmérőjű üres gömb, amelynek falát egy Si – tetraéder és egy Al – oktaéder – réteg alkotja. Ezek kétdimenziós kristályos rendjét rács defektusok bontják meg s ezzel víz átjutását teszik lehetővé. Az allofán vasmegfelelője a hisingerit. Az allofánt talajokban gyakran találták podzolokban, vulkáni tufából képződött talajokban, de barna erdei és általában hideg éghajlat alatt keletkezett fel. Benne kétirányú hosszú rend érvényesül s ez alkalmassá teszi µm hosszúságú, 20 Å – nyi külső átmérőt elérő csövek alkotására. Lényegében egy gibbsit réteg, amely csővé formálódott s amelyhez belülről egy ortoszilikát – csoport és víz kapcsolódik. Ideális összetétele: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. A kovasavnélküli tiszta Al – oxid – hidroxidok amorf változatát kliachitnak nevezik, de tudomásom szerint talajokban eddig nem mutatták ki jelenlétét.

A korábban amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – nak tekintett ferrihidrit, sok rácshibával és rendezetlenséggel terhelt kristályos anyag. Összetétele: $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. 3 – 10 nm átmérőjű gömböket alkot hematitszerű szerkezettel és hexagonális elemi cellával. A vas pozíciók helyenként üresek az O – t pedig OH_2 helyettesíti.

A rendkívül kis méretű rétegszilikátok (pl. nontronit, halloysit és más kétdimenziós agyagásványok), éppenúgy mint a vas – oxid – hidroxidok (goethit) a röntgendiffrakció során gyakran amorfoknak mutatkoznak. E tényeket figyelembe kellett vennünk, amikor a talajok ásványos összetételét vizsgáltuk. Az amorf anyagok zöme az <5µm – es frakcióban jelenik meg, de előfordulhat nagyobb méretű frakciókban is. Ez csak úgy magyarázható, hogy a nagyobb szemű ásványok felületére tapadnak, esetleg ott keletkeznek vagy azok repedéseinek, pórusainak felületén fordulnak elő. Jelenléte a talajban bizonyosan genetikai jelentőségű és megjelenésének módja és mértéke mélyebb vizsgálatot igényel.

Különösen indokolt ez a tekintetben is, mert az amorf komponensek rendkívül nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. Az allofánnak pl. 3,5–5 nm átmérő esetén 1050 m²/g, az imogolitnak 1025 m²/g számított szabad felülete a mérés során (glikol – monoetiléter) allofán esetében 700–1000 m²/g, imogolit esetében pedig 1000–1100 m²/g – nak adódott. E roppant nagy felület, változó elektromos töltés miatt, mind a fémionok, köztük nehézfémionok (Cu, Pb, Zn, Co, Cd), mind az anionok (foszfátok, arzenátok) adszorpciójára alkalmas.

Elemi összetétel meghatározása röntgen-fluoreszcenciás analízissel (XRFS)

A főkomponensek (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO , S) valamint a vizsgált nyomelemek (Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, V, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Nb, Pr, Th) meghatározásához 4 kW-os Rh anódú csővel ellátott PHILIPS PW 2404 típusú röntgenspektrométert, LiF200, PE 002-C, GE, 111-C és PX1 analízáló kristályokat, gázáramlásos proporcionális, szcintillációs illetve duplex detektorokat használtunk és a méréseket vákuumban végeztük.

Új mintakészítési, illetve nyomelem-dúsítási technikát kidolgoztunk ki és alkalmaztunk a szemcsefrakciókra bontott talajminták vizsgálatára. Ugyancsak új XRFS eljárást dolgoztunk ki kis mennyiségű minták kémiai analizésére, a kimutatási határok csökkentésére.

A talajminták előkészítésének igen nagy jelentősége van az intenzitásviszonyok kialakulására, ugyanis a szemcsék mérete, alakja hat a preparátum tömörségére, homogenitására, és ez befolyásolja a vizsgálandó elemek reflexióinak intenzitását. 5 μ m-es szemnagyság alá őrlés után a mintákat kemény, homogén felületű pasztillává sajtoltuk. Az ömlesztőanyag kis rendszámú elemekből álló vegyület, leggyakrabban lítium-tetra- vagy -metaborát, bórax, vagy kálium-piroszulfát, mivel a nagy rendszámú elemek könnyű mátrixban való kimutathatósága jobb. Megfelelő hígításkor a mátrixhatástól el lehet tekinteni, ezzel párhuzamosan azonban romlik a mikroelemek kimutathatósága. A mintáinkat 20 m/m% bórsavval, mint kötőanyaggal hígítottuk, majd préseléssel pasztillákat készítettünk. Az egyes elemek kimutatási határait a 3. táblázat tartalmazza.

3.táblázat: XRFS módszer alkalmazásánál mért kimutatási határok (LLD)

Fő komponensek	LLD(ppm)	Nyomelemek	LLD(ppm)
Na ₂ O	40	Cr	5,3
MgO	36	Co	2,4
Al ₂ O ₃	130	Ni	1,8
SiO ₂	217	Cu	2,1
K ₂ O	26	Pb	2,2
CaO	49	Zn	2,5
TiO ₂	24	Rb	0,8
Fe ₂ O ₃	16	Sr	0,9
P ₂ O ₅	8	Y	0,8
S	6	Zr	0,7
MnO	6	Mo	0,7
		V	5,2
		Cs	7,2
		Ba	0,4
		La	7
		Ce	11
		Pr	2,4
		Nd	3,4
		Nb	0,4

ahol: LLD (Lower Limit of Detection) kimutatási határ talaj mátrix és elemenként átlagosan 10 sec mérési idő esetén. Az XRFS analizések pontossága: főkomponensek esetén elemtől függően 1,5-2 rel.%, nyomelemek esetén elemtől függően: 3-10 rel.%

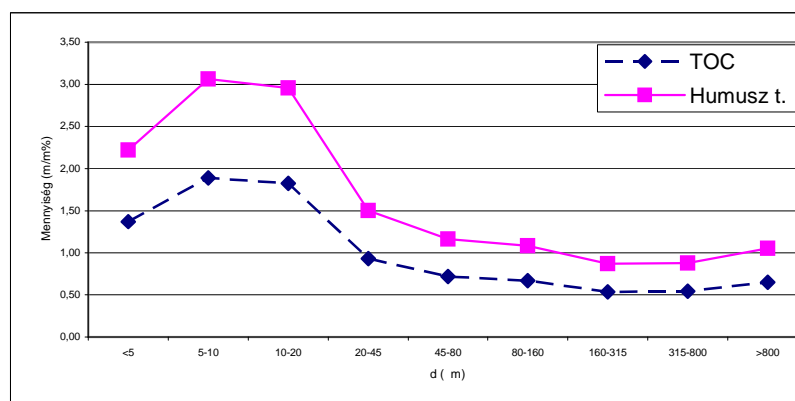
Kiegészítő vizsgálatok: derivatográfias, elektronmikroszkópi (TEM, SEM), EDAX mikroanalízis

Ha az ásványos összetétel megengedte és egyéb okból szükségessé vált, hőhatásra OH-gyököt (víz alakjában), vagy CO₂-t leadó ásványok mennyiségi meghatározására DTA és TG felvételeket is készítettünk. A derivatogram által mutatott tömegvesztéséből számított ásványtartalom, főleg kaolinit, montmorilonit-, klorit-, kalcit-, és dolomit tartalmú minták mennyiségi adatainak ellenőrzéséhez járultak hozzá.

Az ásványok mállás nyomán kialakult finomabb morfológiáját elektronmikroszkóppal tanulmányoztuk. Az esetek többségében SEM vizsgálatra került sor, ritkábban TEM eljárást használtunk, ha az agyagásványok mállásával kapcsolatos folyamatok eredményéről kívántunk tájékozódni.

Egyéb kiegészítő vizsgálat: Összes szerves széntartalom meghatározás (Total Organic Carbon, TOC)

A TOC vizsgálatokhoz során használt berendezés egy Zellweger Analytics TOC 2100 típusú készülék volt. Mintaelőkészítés során savazással eltávolítottuk a szervesetlen széntartalmat (Total Inorganic Carbon, TIC), majd szárítás után elemeztük a mintákat. A meghatározás égéstermék CO₂-tartalma alapján, IR detektorral történt. A kapott görbe alatti területből adódott a teljes szerves széntartalom g-ban, melyből egy korábbi publikációnkban közölt elvi megfontolás alapján $f=1,61$ empirikus faktor alkalmazásával számítottuk a vizsgált talajszelvények szemcsefrakciókra bontott mintáinak humusztartalmát, melyet a nyomelemek koncentrációival korreláltattunk és állapítottuk meg, melyek azok az elemek, amelyek a talaj szerves anyagaihoz kapcsolódnak. A 3. ábrán a humuszkarbonát talajnak TOC módszerrel meghatározott összes széntartalmát és a humusztartalom változását figyelhetjük meg a mélység és a szemcseméret függvényében.

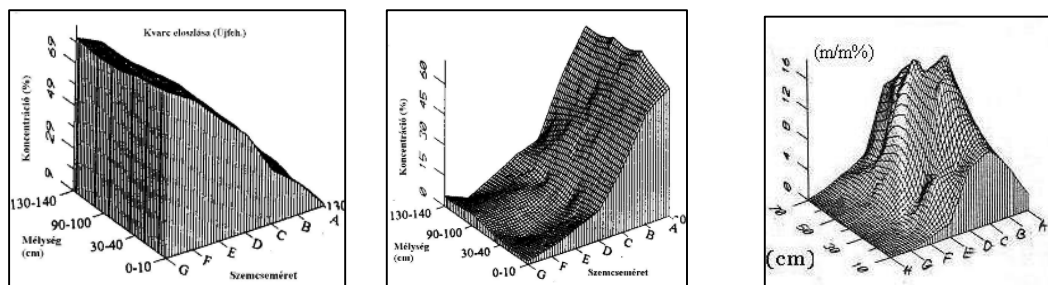


3. ábra. Összes szerves széntartalom és humusztartalom szemcseméret szerinti eloszlása a vizsgált humuszkarbonát talajszelvény mintáinak szemcsefrakcióiban.

Az eredmények statisztikai és grafikai feldolgozása

A vizsgálatok igen nagy számú adatot eredményeztek. Egy szelvény (70-150 cm mélységségből származó mintáról van szó) 10 cm-enkénti mélység szerinti mintázása, szelvényenként 10 talajmintát jelent, mintánként 8 szemcsefrakcióval. Az ásványi alkotók száma mintánként 8-10 volt. Tehát talajtípusonként mintegy 90 minta vizsgálata során 640 ásványtani elemzési adatot, mintánként 27 elem vizsgálata révén 2430 elem analízist, összesen átlagosan mintegy tízezer ásványos/geokémiai mért adatot dolgoztunk fel és értékeltünk statisztikai és grafikai módszerekkel. Az alkalmazott statisztikai, illetve általunk a téma kidolgozása során kifejlesztett módszerek leírásától e helyütt eltekintünk.

A 4.a ábrán egy, a mállás során jellegzetesen lebomló ásvány, a kvarc grafikai megjelenítését mutatjuk be, a 4.b ábra a helyben képződő ásványok egyik jellemző képviselőjének, a montmorillonitnak mélység és szemcseméret-eloszlására példa, míg a 4c. ábrán egy tipikus földpát eloszlást figyelhetünk meg.



4. ábra a.) kvarc, mint normális szemcseeloszlást mutató lebomló ásvány
- b.) montmorillonit, mint inverz szemcseeloszlást mutató autigén ásvány
- c.) földpát, mint lebomló, nem konzekvens szemcseeloszlást mutató ásvány

Következtetések, általános megállapítások

A talajbéli ásványi átalakulások tanulmányozása során előfeltételünk az volt, hogy a teljes talajszelvény átlagos ásványos összetétele kevés információt tartalmaz a talajban végbemenő folyamatok jellegét illetően. Ezért a végső megállapítások megfogalmazásánál nem a közvetlenül meghatározott ásványtani, vagy geokémiai, elemanalitikai adatokkal, hanem a szemcsefrakcióbeli tömeghányaddal súlyozott eloszlási értékekkel dolgoztunk. A röntgenfelvételek eredeti adataiból ily módon számított és a továbbiakban az ásvány *sajáteloszlásának* mondott értékek, a rétegben, vagy összesítés révén a teljes szelvényben levő ásvány mennyiségének a szemcsefrakciók közötti megoszlását mutatta meg.

Amennyiben ásványok szemcsefrakciók szerinti eredeti eloszlását tekintjük, megállapítható volt, hogy a különböző ásványok szemcseméretek szerinti eloszlása egymástól eltérő tendenciát jelez. Közös vonás annyiban mutatkozik, hogy a rezisztens ásványok (kvarc, földpát, muszkovit, klorit, dolomit) mennyisége a kis szemcseméret felé egy vagy két maximum után csökken, az autigén képződményeké (montmorillonit, amorf anyag) pedig jelentősen növekszik. A kalcit minden frakcióban csaknem egyenletesen fordul elő.

Igazoltuk, hogy bár az eredeti eloszlásnak, vagyis az ásványok egyes frakciókban levő mennyiségének is van jelentősége, azonban valamely ásvány tényleges eloszlását a minta frakcióiban, az ásvány sajáteloszlása adja meg.

A sajáteloszlási görbék lényegesen különböznek az eredeti eloszlásokétól és közös vonás bennük a 20-45 μm -es (D) frakció kiemelkedése a szomszédási környezetből. Ez azt jelenti, hogy pl. a humuszkarbonát talajszelvény teljes kvarctartalmának 28%-a, a földpáténak 34%-a, a muszkovit 32%-a a klorit 28%-ka, tehát kb. harmad része egyetlen, (D) frakcióban tartózkodik. Még az autigén képződmények is mutatnak kisebb kiemelkedést ebben a frakcióban s a részletek mellőzésével csak arra utalunk, hogy a talajokban és sok más szemcsézett anyagban is találkozunk ezzel a jelenséggel.

Összefoglalásul elmondhatjuk, hogy a három TIM ponton (Talajvédelmi Információs és Monitoring program) 10 cm-enként megmintázott talajszelvény-mintákból átlagmintát készítve elvégeztük azok talajtani szempontok szerinti legfontosabb paramétereinek szabvány szerinti meghatározását, majd az általunk kidolgozott dinamikus talajvizsgálati módszert alkalmazva valamennyi átlagmintát 9 szemcsefrakcióra bontottunk. Ezáltal lehetőségünk nyílt arra, hogy a mállási folyamatokat is nyomon kövessük.

Új mintakészítési, illetve nyomelem-dúsítási technikát dolgoztunk ki és alkalmaztunk a szemcsefrakciókra bontott talajminták vizsgálatára. Megoldottuk kis mennyiségű talajminták nyomelem-analízisét XRFS módszerrel és röntgendiffrakciós mennyiségi meghatározási módszert dolgoztunk ki a talajok uralkodó ásványi fázisainak meghatározására. A nyomelemekben valamint amorf anyagokban és humuszban leggazdagabb $<5\mu\text{m}$ szemcseméret alatti frakciókat elkülönítve egy speciális szekvens kioldási technikát és TOC (Total Organic Carbon) eljárást alkalmazva vizsgálatokat végeztünk a nyomelemek mobilitásának, kémiai formájának, kristályos fázisokhoz, humuszhoz való kötődésének tanulmányozása céljából.

A vizsgált talajminták szemcseeloszlása alapján megállapítottuk, hogy az anyakőzet és a talaj típusától függetlenül a talajminták valamennyi mélységben kettős (egészen ritkán három) maximummal jellemezhetőek. Az egyik maximum a $>5\mu\text{m}$ es finomfrakciónál, a másik pedig a 45-20 μm -es frakciónál jelentkezik. Talajtípustól függetlenül megfigyeltünk egy, általunk „tiltott szemcsefrakció”-nak nevezett szemcsetartományt (20-45 μm), amelyre még nem találtunk magyarázatot.

Elemgyakoriságra vonatkozó megállapításokat is tettünk. Az eredeti, frakciókra nem bontott átlagtalajban lévő elemek koncentrációja alapján megvizsgálhatjuk, hogy a felső kontinentális kéreghez viszonyítva a vizsgált talajminta bizonyos elemekben szegényebb vagy gazdagabb. Összehasonlítási alapul több adatsor is a rendelkezésünkre áll, melyek közül Wedepohl adataihoz viszonyítottunk. Az elemeket Szádeczky – Kardoss geokémiai rendszere alapján geokémiai csoportba rendezve tanulmányoztuk. A fő- és nyomelemek vizsgálata során eredményeinket a felső kontinentális kéreg (FKK) átlagos koncentrációival hasonlítottuk össze.

Megállapítottuk, hogy az azonos geokémiai csoportba tartozó valamennyi elem hasonlóan viselkedik. Ahol dúsulás figyelhető meg az adott csoport valamely

eleménél, ott a csoport legtöbb tagjára igaz ez a megállapítás. A kalkofil, sziderofil és a pegmatofil elemekben (azok átlagértékei alapján) dúsabb a talaj, mint a viszonyítási alapként szolgáló FKK értékek. Ezek a csoportok tartalmazzák a nyomelemek jelentős részét, (mintegy 70-75%-át) melyek megkötődését az agyagásványok segítik elő. A litofil elemekre viszont inkább a szegényedés jellemző, ami az ásványok mállása következtében alakult ki. Ebben a csoportban található a Na, K, Ca, melyek a könnyen málló földpátokat alkotják. A Ca és a Mg a karbonátos kőzetekben vannak jelen, melyek szintén kevésbé ellenállóak a mállásnak. Kiugró értéket mutat a Cs, amelynek mennyisége a felső kontinentális kéregben megtalálható átlagos elemkoncentrációnak csaknem 4-szerese. Az eltérés oka az adszorpciós képesség különbözőségeire vezethető vissza. Az alkáli fémek talaj szemcséin történő megkötődés szerint a következő sort alkotják:

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$

Kutatási eredményeink alapján általánosan megállapítható, hogy

1.A talajmintákat különböző szemcseméret-frakciókba osztva a mennyiségi eloszlás alapján a talajszelvények talajmintái kettős maximummal rendelkező szemcseméret-eloszlással jellemezhetők, mely összhangban van más talajtípusoknál megfigyeltekkel. Az egyik maximum a finomfrakciónál ($> 5 \mu m$), a másik pedig a 20 – 45 μm -es frakciónál jelentkezik.

2.Az alábbi ásványok illetve ásványcsoportok valamennyi talajtípusnál azonosíthatók voltak: kvarc, szmektit (közberétegzett illit / montmorillonit formájában), klorit, a földpátok közül albit és mikrolin, valamint kalcit és muszkovitot. Ezekon kívül a minta tartalmazott amfibolt, kaolinitet, diopszidot, chabasitot, lizarditot és olivint, valamint amorf fázist.

3.A finomfrakcióban a szmektitásványok, elsősorban az illit/montmorillonit fordul elő nagyobb mennyiségben, míg a másik maximumért a földpátok, és a csillámok felelősek.

4. A kidolgozott dinamikus módszer alkalmazásának megfigyelhető, hogy a talajképződés, illetve a talajképződés alapjául szolgáló kőzetek mállása során mely ásványok keletkeztek és melyek azok, amelyek lebomlóban vannak. Előbbire példa a szmektitásványok (illit/montmorillonit) kiugróan magas értéke a finomfrakcióban. Utóbbi esetet példázza a földpátok (pl.albit) és a csillámok (pl. muszkovit) abszolút mennyiségének szemcseméret függése.

5.Megállapítottuk, hogy a különböző nyomelemek – mobilitásuktól függően – más és más szemcsefrakciókban dúsulnak. A könnyen mobilizálható elemek a kisebb mérettartományban (pl. a Sr), nehezen mobilizálható elemek a nagyobb mérettartományban (pl. Zn) fordulnak elő.

6.Megfigyeltük, hogy Az Y és a Zr a nyomelemek eloszlását tekintve különleges helyzetben van. Azonos viselkedésük azzal magyarázható, hogy a Zr és az Y egy önálló kristályos fázist - elektronmikroszkópi felvételek alapján feltehetően egy cirkon nevű ásványt - alkotva fordulnak elő a talajban.

Az eredeti cékitűzés és az elért eredmények

Az eredményektől azt vártuk, hogy járuljon hozzá az ember és környezet közti kölcsönhatások mechanizmusainak jobb megismeréséhez, hiszen az ember anyagi tevékenysége a legszorosabb kapcsolatban áll a bennünket körülvevő talajjal. A talaj ásványos összetétele változik, „reagál” a reá hatást kifejtő folyamatokra. E kérdések megítélése az ásványos változások szempontjából tekintve eltért a szokványos talajtani szempontoktól, mert tekintetbe vette a hosszabb, geológiai idődimenziókban végbement folyamatok eredményét is.

Kutatási eredményeinket konferenciákon, illetve tudományos közleményekben mutattuk be a szakmai közvéleménynek. Jelen OTKA által támogatottan e kutatási témában Nemezc Ernő és Hartyáni Zsuzsanna szerzőségével egy könyvfejezet, ***Nemezc Ernő akadémikus tollából pedig Ásványok átalakulási folyamatai címmel 2006-ban ÁSVÁNYI ÁTALAKULÁSOK A TALAJBAN címmel egy Akadémiai Nívódíjjal kitüntetett könyv is született.***

További célok, a kutatási eredmények hasznosítása

Jelen lezáruló OTKA pályázattal a talajok mállásával, környezet- geokémiai kutatásával kapcsolatos kutatások nem zárulnak le. A tudományos vizsgálódások és azok eredményei alkalmazási lehetőségeinek kutatása 2007-2009 közötti időszakban az OTKA támogatását élvezve Jellegzetes hazai talajok környezet-geokémiai folyamatainak kutatása, nyomelemeloszlásának vizsgálata tárgyában folytatódik. Célunk a korábban kidolgozott XRD mennyiségi meghatározási módszer, valamint SEM és derivatográfiás módszer alkalmazása a korábban nem talajok uralkodó fázisainak meghatározására; a mállási folyamatok további tanulmányozása; szekvens kioldási technika és TOC eljárás alkalmazása a nyomelemek mobilitásának, kémiai formájának, kristályos fázisokhoz, humuszhoz való kötődésének tanulmányozása céljából. Hangsúlyt kívánunk helyezni a gyakorlat alkalmazhatóság szempontjából fontos, - XRFS módszerrel meghatározott - nyomelemekkel kapcsolatos kutatási eredményekre, azok geo-matematikai módszerekkel történő feldolgozására, környezet-geokémiai értelmezésére. Célunk összefüggés megállapítása a talajok nyomelemeloszlása és a rajta termelt mezőgazdasági termékek minősége között.

Felhasznált irodalom

1. Bragg W. H., Bragg W. L. (1916): X-rays and crystal structure 2nd Ed. pp .114. London: Bell 1915.
2. Bragg W. L. (1914): The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. Proc.Roy.Soc.
3. Buzás I. (1993) Talaj- és agrokémiai módszerkönyv 1. INDA 4231 Kiadó, Bp
4. Buzás I. (1988) Talaj- és agrokémiai módszerkönyv 2. Mezőgazdasági Kiadó Bp
5. Buzogány P., Bodó P., Mádl-Szőnyi J., Horváth T., Csikós-Hartyáni Zs., Szabó Cs. (1999) *European Journal of Mineralogy*, Vol. 2, 46-47
6. Cullers, R. L. (2000) The geochemistry of shales... Lithos 51, 181-203
7. Csathó P. (1994) A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés, MTA TAKI, Budapest
8. Ellis E.C. Novakov T. and Zeldin M.D. (1984) Thermal characterization of organic aerosols. The Science of the Total Environment 36, 261-270.
9. Filep Gy. - Kovács B. - Szabó I. (1999) A káros anyagok reakciói a hulladékot befogadó közetekkel, MÁFI tanulmánykötet
10. Filep Gy. (1988) Talajkémia, Akadémiai Kiadó
11. Fodor Péterné –Träger Tamás (1986) Korszerű szilikátanalitikai módszerek; Építésügyi Tájékoztatási Hivatal, Budapest
12. Gaillardet, J. ata. (1999) Geochemistry of large river suspended sediments... *Geochemica et Cosmochimica Acta* 63/23-24, 4037-4051
13. Goldschmidt V.M. (1954) Geochemistry, At The Clarendon Press, Oxford
14. Goldsmith J. R., Graf D. L. (1958) Structural and compositional variations in some natural dolomites J.Geol.66. pp. 678-692.
15. Grasselly Gy. (1982) A geokémia alapjai, Tankönyvkiadó Bp.
16. Harnois, L. (1988) The CIW index Sedimentary geology 55, 319-322
17. Hartyáni Zs, Pécsi I, L Merényi, S Szabó, J.Szauer, Virág Szilágyi, (2001) Mineralogical and Chemical investigation of soli formed on basaltic bentonite at Egyházaskesző.- Transdanubia, Hungary. *Acta Geologica Hungarica* Vol. 43/4, 431-445
18. Hartyáni Zs.: Röntgenfluoreszcens Spektrometria; Föld- és Környezettudományi Tanszék, Jegyzeterv 2001. december
19. Hinrichl L. Bohn, Brian L. McNeal, George A. O'Connor (1985) Talajkémia, Mezőgazdasági Kiadó Bp
20. Hoffer A. (1999) Légköri aeroszol széntartalmú anyagainak termikus vizsgálata. Diplomadolgozat Veszprémi Egyetem.
21. Horváth T. (2005) Talajok nyomelem és ásványos összetételének vizsgálata röntgenanalitikai módszerekkel, PhD dolgozat Veszprémi Egyetem

22. Horváth T., Hartyáni Zs., Szilágyi V. (2000) Characterization of trace element distribution in soils, *Microchemical Journal*, (67), 1-3, 53-56,
23. Juhász A. Z. (1985) Bevezetés a szilikátkémiai technológiába I., Veszprémi Egyetem
24. Kádár Imre: A környezetszennyezés forrásai és következményei. *Környezetünk magazin*, www.kornyezetunk.hu/belso/s27.html
25. Kádár I.: A tápláléklánc szennyeződése nehézfémekkel, mikroelemekkel. *Környezetünk magazin*, www.kornyezetunk.hu/belso/s27.html
26. Kékedy L. (1995) *Műszeres analitikai kémia; Az Erdélyi – Múzeum – Egyesület kiadványa*, Kolozsvár
27. Koch S., Sztókay K. I. (1967) *Ásványtan*, Akadémia kiadó, Budapest
28. Kristóf J. (2000) *Kémiai Analízis II.*, Veszprémi Egyetem
29. M. B. McBride (1994) *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press
30. Nebsitt, H. W. & Young, G. M. (1982): Early proterozoic climates and plate motions inferred from major elemental chemistry of lutites. *Nature* 199, 715-717
31. Nemezc E. (1981): *Agyagásványok*. Akad. Kiadó.
32. Nemezc, E. Dr.; Csikós-Hartyáni, Zs., (1995 (Jun/Jul)): Processes in Soils and Paleosoils; *GeoJournal* 36.2/3 139-142
33. Papp S. (1999): *Környezeti kémia*, Egyetemi kiadó, Veszprém
34. Papp S., Rolf K. (1992): *Környezeti kémia*, Tankönyv kiadó, Budapest
35. Pécsi M. Nemezc E. Hartyáni Zs. (2002) Az ásványok képződése és átalakulása a talajban és a löszben, *Növénytermelés*, 559-580
36. R. Kiem; I. Kögel-Knabner (2002) Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soils II: organic carbon in relation to mineral surface area and iron oxides in fractions <math><6 \mu\text{m}</math>
37. Rudnick, R.L. and Fountain D. M. (1995) *Rev. Geophys.* 33: 267-309
38. Stefanovics P. Filep Gy. Fülek Gy. (1999) *Talajtan*, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
39. Stefanovics P. (1981) *Talajtan*, Mezőgazdasági Kiadó,
40. Szendei G. (1984) Elsődleges szilikátásványok a talajokban, *Agrokémia és Talajtan* 33. pp. 545-562
41. Szendrei G. (2000) *Talajmikromorfológia*, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest
42. Szendrei Géza Dr. (1998) *Talajtan*, ELTE Eötvös Kiadó
43. Taylor, S.R. and McLennan, (1995) *Rev. Geophys.* 33: 241-265
44. Tóth G., Hartyáni Zs., Szilágyi V.: Mészlepedékes csernozjom talaj ásványos összetételének és nyomelem-eloszlásának vizsgálata (publikálásra előkészítve)
45. Varga A, Raucsik B., Szakmányi Gy., Hartyáni Zs (2002 szept.) Mállási indexek összehasonlítása, *Magyar Kémiai Folyóirat* 108. évf.
46. W.M. White: *Geochemistry*, (1999)
<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters.HTML>

47. Wedepohl, K.H. (1995) The composition of the continental crust, *Geochemical and Cosmochimica Acta* 59, 1217-1239
48. R. R. E. Blake, L. M. Walter (1999): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63 (13-14), 2043-2059
49. Nemezc E. (2005) Ásványi átalakulások a talajban, Akadémiai kiadó (megjelenés alatt)
50. Baranya F., Fekete A., Kovács I. (1987): A magyarországi tápanyagvizsgálatok eredményei, *Mezőgazdasági kiadó*, Budapest
51. Hartyáni Zs., Merényi L., (2005) Röntgenanalitikai vizsgáló módszerek (jegyzet), Veszprémi Egyetem

KIVONAT

A Veszprémi Pannon Egyetemen több mint két évtizede folynak hazánk valamennyi típusú talajára kiterjedő talajászványtani, talajgenetikai és környezet-geokémiai kutatások. Ezúttal humuszkarbonát-talajt, rendzina-talajt, valamint barna erdőtalajt vizsgáltunk. Egy új talajvizsgáló módszert alkalmaztunk, mely lehetővé teszi, hogy ne egy statikus állapotot rögzítsünk, hanem az ásványi átalakulások folyamatát, ásványlebomlást illetve felépülést is figyelemmel kísérhessük. A módszer kulcsfontosságú lépése a szemcsefrakciók szerinti vizsgálat. A kutatás kiterjedt a humusz-tartalom és nyomelemek közötti kapcsolatot, valamint a jellemző ásványos fázisok és a Nemezz akadémikus közreműködésével nyomelemek közötti kapcsolat tanulmányozására. A vizsgált talajokat a következő szemcsefrakciókra bontottunk: <5, 5-10, 10-20, 20-45, 45-80, 80-160, 160-315, 315-800 és >800 µm. XRD és XRFS módszereket alkalmazva meghatároztuk a minták mindegyikének mennyiségi ásványi és kémiai összetételét, nyomelemeinek koncentrációit. Vizsgálatainkat SEM, TEM és derivatográfiai mérésekkel egészítettük ki. Megállapítottuk, hogy talajtípustól és mélységtől függetlenül a rezisztens ásványok (kvarc, földpát, muszkovit, klorit, dolomit) mennyisége a kis szemcseméret felé egy vagy két maximum után csökken, az autigén képződményeké (montmorillonit, amorf anyag) pedig jelentősen növekszik. Az ásványok átalakulásával kapcsolatban olyan összefüggésekre világítottunk rá, amelyek a laboratóriumban mért és a természetben megfigyelhető jelenségek ellentmondásaira adnak magyarázatot.

ABSTRACT

At the Pannon University Veszprem the mineralogy, genesis and environmental geochemistry of soils that formed on various types of rocks was studied. A new, dynamic method was used, in order to understand the processes of mineral transformations. An essential feature of the applied method is the analysis of distinct size fractions. Samples were collected at 10 cm depth intervals and separated into the size fractions of <5, 5-10, 10-20, 20-45, 45-80, 80-160, 160-315, 315-800 and >800 µm. The mineralogical and chemical compositions (including trace element compositions) were determined using XRD and XRFS methods respectively. Additionally SEM, TEM and derivatography were performed. In addition to identifying the weathering processes, we also determined relationships between humus content and trace elements, and between characteristic mineral phases and trace element concentrations. The organic carbon content of the soil was determined using TOC analysis. It was found that the amount of resistant minerals (quartz, feldspar, muscovite, chlorite, dolomite) decreases, whereas the concentration of authigenic substances (montmorillonite, amorphous matter) increases towards smaller grain sizes, independent of the soil type and sample depth. With respect to mineral transformations, we highlight some features that may explain discrepancies between the results of laboratory and field measurements.