

Talajok és talajjavító anyagok Ca-formáinak és Ca-aktivitásának vizsgálata

GYŐRI DÁNIEL és PALKOVICS MIKLÓSNÉ

Pannon Agrártudományi Egyetem, Agrokémiai és Talajtani Intézet, Talajtani Tanszék, Keszthely

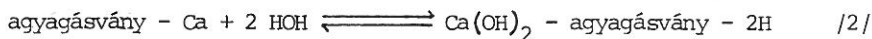
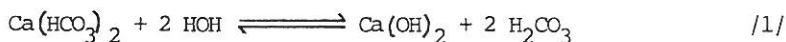
A talajok CaCO_3 -tartalma - mint az régóta ismert - módosítja a talaj tápanyagszolgáltató képességét és a foszfor, valamint a kálium esetében hat a növények P- és K-felvételére. A hatás azonban nagy valószínűséggel nem a talaj összes CaCO_3 -tartalmával, hanem a Ca-aktivitásával van összefüggésben.

A talaj Ca-aktivitása hatással van a talaj pH-értékére, a talaj mikroorganizmusainak élettevékenységére, ezáltal a szervesanyag-transzformációra is.

Ezek a hatások arra utalnak, hogy a talajok jellemzésénél az összes CaCO_3 -tartalom mellett a Ca-aktivitás ismeretére is szükség van.

A CaCO_3 -tartalom aktív része az a Ca-tartalom, amely a lúgosan hidrolizáló vegyületekből származik és belőlük hidrolízisük során Ca(OH)_2 képződik. Ezek a vegyületek a talajhoz adott NH_4Cl -ből NH_3 -gázt szabadítanak fel, melynek a kvantitatív mérésével a talaj Ca-aktivitása meghatározható. Ezt a módszert SCHOLLENBERGER és WHITTAKER /1962/ dolgozta ki meszező anyagok aktivitásának mérésére.

A Ca-aktivitásával jellemzett aktív Ca-tartalom tehát - véleményünk szerint - a következő vegyületekből származhat:



Karbonátos talajokban az első folyamat a domináns.

A Ca-aktivitás azonban a szemcseméret függvénye is. Függ továbbá a Mg-tartalomtól. SHAW és ROBINSON /1959/ megállapította, hogy a meszező anyagok értékét a következő tulajdonságok határozzák meg:

a/ a CaCO_3 -ban kifejezett semlegesítési érték;

b/ a szemcseméret;

c/ a Mg-tartalom, amely a dolomitásványokból ered.

Mivel a dolomit oldhatósága kisebb a mészkő oldhatóságánál, ugyanolyan semlegesítési hatás eléréséhez kisebb szemcseátmérő szükséges dolomitból, mint tiszta mészkőből.

Az irodalmi adatok szerint a meszező anyagok hatékonyságának megállapítására különböző kémiai módszereket próbáltak ki, például, a szénsavas vizes

oldatot, ecetsavat, acetátokat, oxálsavat, illetve oxalátokat, EDTA-oldatot, NH_4Cl -oldatot.

SCHOLLENBERGER és WHITTAKER /1962/ három módszert hasonlított össze különböző meszező anyagok aktivitásának mérésére, így az oxalátos, az EDTA- és az NH_4Cl -os módszert. Megállapították, hogy a különböző meszező anyagok mérésénél a három módszer között nincs mindig szignifikáns kapcsolat, ezért standard módszerként egyiket sem ajánlották. A szerzők a kémiai módszerek helyett meszezési tartamkísérletekből számítással kapott értékeket, és az ezekből összeállított táblázatokat alkalmasabbnak találták, amíg a kémiai módszerek továbbfejlesztésére sor kerül.

Véleményünk szerint a kémiai módszerek nem nélkülözhetők a meszező anyagok aktivitásának meghatározására, mivel ezek a vizsgálatok gyorsan elvégezhetőek.

Miután a három módszer között lényeges különbség nem volt, az NH_4Cl -os módszert próbáltuk ki, ugyanis úgy véljük, hogy ez a módszer alkalmas mind a talajok, mind a meszező anyagok Ca-aktivitásának, illetve aktív Ca-tartalmának mérésére.

Anyag és módszer

Egy talajmintasorozatban, amelyben a minták összes CaCO_3 -tartalma 0,8-25,5 % között volt, SCHOLLENBERGER és WHITTAKER /1953/ módszerével meghatároztuk a talajok Ca-aktivitását. Ugyanezekből a mintákból elvégeztük a kicserélhető Ca-tartalom meghatározását is 1 mól/l ammónium-acetát kicserélő oldatot alkalmazva /BEAR, 1964/ /1. táblázat/.

Egy 16 éves szántóföldi trágyázási tartamkísérlet 18 talajmintájából /amelyekben az összes CaCO_3 -tartalom 0,75-10,34 % között volt/, meghatároz-

1. táblázat

Eltérő összes CaCO_3 -tartalmú talajminták Ca-aktivitása és kicserélhető Ca-tartalma

/1/ Minta száma	/2/ Talaj- típus	/3/ Összes CaCO_3 %	/4/ Ca akti- vitás / CaCO_3 %/	/5/ Aktív Ca az összes CaCO_3 %- ában	pH	/6/ Kicserélhető Ca az összes CaCO_3 %-ában
1. a/	csernozjom	0,82	0,95	/115/	7,3	1,09
2. a/	csernozjom	1,18	1,11	/94/	7,8	1,25
3. a/	csernozjom	1,78	2,09	/117/	7,3	1,02
4. b/	barnaföld A-szint	3,50	2,82	/80/	7,5	1,02
5. c/	barnaföld B-szint	5,37	3,07	/57/	7,0	1,14
6. a/	csernozjom	6,60	6,17	/93/	7,4	1,36
7. a/	csernozjom	8,74	6,83	/78/	7,5	1,22
8. a/	csernozjom	8,50	6,61	/77/	7,5	1,22
9. a/	csernozjom	9,80	7,60	/77/	7,4	1,35
10. a/	csernozjom	16,30	11,78	/72/	7,6	1,23
11. d/	barnaföld C-szint	25,50	18,94	/74/	7,6	1,19

S = 0,07
CV % = 2,4

tuk a talaj Ca-aktivitását és az Al-Ca-tartalmát, és mindkét paramétert átszámítottuk CaCO_3 -ra az összehasonlíthatóság érdekében /2. táblázat/.

A továbbiakban elvégeztük 16 meszező anyag /3. táblázat/, valamint egy dolomit és két diósgyőri kohósalak különböző átmérőjű szemcsefrakcióinak Ca-aktivitásának meghatározását /4. és 5. táblázat/.

Az általunk használt módszer leírása: SHAW és ROBINSON /1959/ módszerét alkalmaztuk, azonban az általuk javasolt készülék helyett a N-desztillálásra használatos Parnass-Wagner készülék reakcióedényébe analitikai mérlegen bemértünk 0,100 g talajt vagy meszező anyagot, amit 20 ml 1 mol/l NH_4Cl -oldattal bemostunk az edénybe, majd a készüléket üzembe helyeztük. A felfogó edénybe tettünk 20 ml 1 %-os bórsavoldatot, amely 2-3 csepp keverék indikátort tartalmaz /metilvörös-metilénkék indikátorok 0,1 %-os alkoholos oldatának 2:1 arányú keveréke/.

A vízgőz desztillációt a bórsavoldatban lévő indikátor zöld színének megjelenése után még 10 percig folytattuk. A felfogó edényben lévő oldatot 0,005 mol/l H_2SO_4 -oldattal a vörös szín megjelenéséig titráltuk. 1 ml mérőoldat 0,5 mg CaCO_3 -ban kifejezett aktív Ca-ot mér.

A módszer előnye, hogy a reakcióedényben 100 °C hőmérsékleten történik a reakció, melynél az aktív Ca-tartalom folyamatosan szabadítja fel az NH_3 -t, vagyis a reakció nem egyensúlyi állapotig jut el, hanem teljesen végbemegy.

A módszernek az a hátránya, hogy 1 mm átmérőnél nagyobb szemcsészetű anyag aktív Ca-tartalmának mérésére nem alkalmas, ennek azonban - mint majd látni fogjuk - nincs gyakorlati jelentősége.

A talajok és meszező anyagok összes CaCO_3 -tartalmát a Scheibler módszerrel határoztuk meg.

A kohósalakoknál az összes / CaCO_3 -ban kifejezett/ Ca-tartalmat LOEPPERT, HALLMARK és KOSHY /1984/ módszerével pH-méréssel határoztuk meg, mivel a kohósalakok Ca-tartalmának egy része nem karbonát formában van jelen.

Az eredmények értékelése

Az 1. táblázat különböző mésztartalmú talajminták CaCO_3 -ban kifejezett Ca-aktivitását, pH-értékét és kicserélhető Ca-tartalmát /1 mol/l ammónium-acetáttal kicserélve/ tartalmazza /BEAR, 1964/.

Az 1. táblázat adataiból látható, hogy a talajok kicserélhető Ca-tartalma /melyet CaCO_3 -ra számítottunk át az összehasonlíthatóság érdekében/ a növekvő összes CaCO_3 -tartalommal összefüggésben van ugyan, de a növekvő összes CaCO_3 -tartalommal közel azonos mennyiségét éri el. A módszerrel ugyanis egy egyensúlyi Ca-koncentrációt mérünk, ami magyarázza a fenti összefüggést. Ugyanakkor megállapítottuk, hogy az összes CaCO_3 változó mennyiségben tartalmaz aktív Ca-ot.

2 % összes CaCO_3 -tartalomig az aktív Ca-tartalom gyakorlatilag azonos az összes CaCO_3 -tartalommal. Ennél nagyobb összes CaCO_3 -tartalom esetén már változó a helyzet, mivel az aktív Ca-tartalom általában kisebb az összes CaCO_3 -tartalomnál. Az aktív Ca után zárójelben szereplő értékek az aktív Ca-értéket mutatják az összes CaCO_3 %-ában. A 100 % feletti értékek a mérési módszerek hibáiból adódnak, ami különösen kis CaCO_3 -értékeknél jelentős. Az aktív Ca-tartalom az összesnek 57-94 %-a, ami arra utal, hogy a talajok CaCO_3 -tartalmának ez a része aktív, míg a többi nagy szemcséjű, rosszul oldódó CaCO_3 , vagy dolomit.

A talajokban mért Ca-aktivitás az 5. minta kivételével közel van az összes CaCO_3 -tartalomhoz.

A 2. táblázatban egy műtrágyázási tartamkísérletről származó és különböző CaCO_3 -tartalmú minták vizsgálati adatait láthatjuk. A 18 minta 6 kezelést jelent 3 ismétlésben.

2. táblázat
Különböző Ca-formák a barnaföldön végzett szántóföldi trágyázási tartam-
kísérletben /Keszthely/

/1/ Minta száma	/2/ Kezelés	/3/ Összes CaCO ₃ %	/4/ Ca akti- vítás /CaCO ₃ %/	/5/ Aktív Ca az összes CaCO ₃ %- ában	/6/ AL-CaCO ₃ %	/7/ AL-CaCO ₃ az összes CaCO ₃ %- ában
1.	Kontroll	3,38	2,21	/65/	1,88	/55/
2.	N ₀ P ₁₄₀ K ₁₄₀	10,34	7,53	/72/	5,15	/49/
3.	N ₈₇	1,52	1,18	/77/	1,47	/96/
4.	N ₁₇₄	3,37	2,99	/88/	2,52	/74/
5.	N ₂₆₁	1,65	1,85	/112/	1,72	/104/
6.	N ₃₄₈	8,85	6,51	/73/	4,96	/56/
7.	Kontroll	1,09	1,23	/112/	1,55	/142/
8.	N ₀ P ₁₄₀ K ₁₄₀	1,52	1,35	/88/	1,61	/105/
9.	N ₈₇	1,31	0,99	/75/	1,29	/98/
10.	N ₁₇₄	4,84	3,42	/70/	3,00	/62/
11.	N ₂₆₁	1,37	1,18	/86/	1,58	/115/
12.	N ₃₄₈	7,57	7,23	/95/	4,99	/66/
13.	Kontroll	0,96	0,90	/93/	1,36	/141/
14.	N ₀ P ₁₄₀ K ₁₄₀	1,37	1,42	/103/	1,62	/118/
15.	N ₈₇	0,80	0,61	/76/	1,05	/131/
16.	N ₁₇₄	1,47	1,18	/80/	1,48	/100/
17.	N ₂₆₁	0,75	0,85	/113/	1,16	/154/
18.	N ₃₄₈	0,83	0,90	/108/	1,26	/151/

A terület CaCO₃-tartalom szempontjából heterogén, mivel 0,75 és 10,34 % összes CaCO₃-tartalom között változik a szántott talajréteg CaCO₃-tartalma, ami a kezelésektől független.

Az aktív Ca-tartalom az összes CaCO₃ %-ában kifejezve 65-100 % között változik.

Ezekben a talajmintákban a CaCO₃ jelentős része ugyancsak aktív formában van jelen.

Az AL-Ca CaCO₃-ban kifejezett mennyisége 49-100 %-a az összes CaCO₃-tartalomnak. Az AL-Ca meghatározása nagyobb CaCO₃-értékeknél kevésbé látszik alkalmasnak a talaj aktív CaCO₃-tartalmának mérésére, mivel az aktív Ca-tartalomnál kisebb értékeket mér. Például, a 12. számú mintánál az aktív Ca az összes CaCO₃-nak 95 %-a, míg AL-módszerrel ez csak 66 %. A különbség t/ha-ra átszámítva több mint 50 t a szántott rétegben, vagyis az AL-módszerrel ennyivel kevesebb aktív CaCO₃-ot mértünk a 12. számú mintában. Miután az AL-Ca-koncentráció egy egyensúlyi reakció eredménye, a talaj nagy CaCO₃-tartalmánál más az egyensúlyi koncentráció, mint kis CaCO₃-tartalom esetén. Az NH₄Cl-os módszerrel - mint már említettük - a felszabaduló és eltávozó ammónia miatt a reakció teljesen végbemegy.

A 3. táblázatban különböző talajjavító meszező anyagok vizsgálati adatait láthatjuk. /Ezeket a mintákat a DATE Kutató Intézetéből, Karcagról NYIRI LÁSZLÓ bocsátotta rendelkezésünkre./

Az adatokból megállapítható, hogy, míg az összes CaCO₃-tartalom /a 88. számú minta kivételével/ 94,4-100 % között változik, addig az aktív Ca 4,9-81,9 % között, vagyis rendkívül szélsőséges értékeket találunk.

3. táblázat
Meszező anyagok vizsgálati eredményei

/1/ Minta szár- mazási helye és száma	/2/ Ca aktivi- tás /CaCO ₃ %/	/3/ Összes CaCO ₃ %	/1/ Minta szár- mazási helye és száma	/2/ Ca aktivi- tás /CaCO ₃ %/	/3/ Összes CaCO ₃ %
<u>Zsámbék</u>			<u>Pilisvörösvár</u>		
76.	30,5	100	84.	27,3	99,8
77.	36,2	100	85.	15,3	99,9
78.	65,2	100	86.	80,9	100
79.	39,7	100	87.	51,6	100
<u>Alsótelkes</u>			<u>III. KBF /Wolf/</u>		
80.	23,0	96,5	88.	73,4	64,5
81.	29,7	94,4	<u>Pilisvörösvár</u>		
82.	4,9	96,1	89.	42,6	99,1
83.	33,0	95,3	90.	81,9	100
			91.	48,9	100

A 82. számú minta meszező anyagként nem javasolható, mivel nagyon kicsi a Ca-aktivitása. A 86. és 90. számú minták a leghatékonyabb meszező anyagok; elfogadható még a 78., 79. és 91. számú, míg a többi minta kis hatékonyságú.

A 88. számú mintában kisebb az összes CaCO₃, mint a Ca-aktivitás, ami arra utal, hogy ebben a mintában az aktív Ca nem karbonát formában van jelen, vagy esetleg egyéb lúgos kémhatású vegyületet tartalmaz a minta.

A 4. táblázatban a készhelyi hegységéből származó dolomitminta aktívhatóanyag-tartalmának vizsgálati adatait láthatjuk a szemcseméret függvényében. Az aktív Ca hatóanyag-tartalmat CaCO₃-ban fejeztük ki, bár nyilvánvaló, hogy a dolomitban nemcsak a CaCO₃, hanem a MgCO₃ egy része is aktív.

4. táblázat
Szétszítált dolomitminta Ca-aktivitás értékei /Várvolgy/

/1/ Szemcseméret, mm	/2/ Ca-aktivitás /CaCO ₃ %/
1,25 - 1	8,2
1,00 - 0,5	6,7
0,5 - 0,315	10,3
0,315 - 0,160	18,5
0,160 - 0,125	32,6
0,125 - 0,080	45,1
0,08 >	67,1

Összes hatóanyag: 94,8%; A dolomit összetétele: 51,8 % CaCO₃; 43,0 % MgCO₃. A hiányzó 5,2 % egyéb ásványokból áll.

A szemcseméret csökkenésével, mint látható a Ca-aktivitás meredeken növekszik. Az aktivitás-növekedés különösen a 0,16 mm átmérőnél kisebb szemcséknél jelentős. A 0,3 mm szemcseátmérőnél nagyobb szemcsék esetében az aktivitás jelentősen csökken. Ez alatt a mérettartomány alatt az összes hatóanyag-tartalomnak csak 10 %-a aktív. Ugyanakkor a 0,08 mm átmérőjű részecskéknek már 67 %-a van aktív formában.

Az 5. táblázatban két kohósalak Ca-aktivitás adatait láthatjuk a szemcseméret függvényében. A dolomithoz hasonlóan a 0,160 mm átmérőjű szemcseméret alatti frakció aktív CaCO₃-tartalma itt is hirtelen megnő, bár nem olyan mértékben, mint a dolomithoz. A kohósalakok összes hatóanyag-tartalma azonban kisebb a dolomit hatóanyag-tartalmánál. Ugyanakkor a kohósalak összes CaCO₃-tartalmának nagyobb része

5. táblázat
Kohósalakok Ca-aktivitása a szemcseméret függvényében /özd/

/1/ Szemcseméret, mm	/2/ Összes CaCO ₃ %	/3/ Ca-akti- vitás /CaCO ₃ %/	/4/ Ca-akti- vitás az összes CaCO ₃ %- ában	/2/ Összes CaCO ₃ %	/3/ Ca-akti- vitás /CaCO ₃ %/	/4/ Ca-akti- vitás az összes CaCO ₃ %- ában
	1. számú minta			2. számú minta		
1 - 0,63	9,5	2,5	/26/	10,6	4,0	/37/
0,63 - 0,315	10,7	3,9	/36/	11,7	7,2	/61/
0,315 - 0,160	13,5	10,3	/76/	16,0	11,4	/71/
0,160 - 0,125	24,4	18,5	/75/	28,0	19,9	/71/
0,125 - 0,08	26,8	25,2	/94/	30,6	25,2	/82/
< 0,08	34,4	30,5	/88/	40,4	35,8	/88/

van aktív formában, mint a dolomité. A 0,315 mm-nél kisebb átmérőjű kohósalak szemcséinek az összes CaCO₃-ban kifejezett aktív Ca-tartalma 70 %-nál több, ami a 0,08 mm-nél kisebb szemcsék esetében 88 % mindkét kohósalaknál, míg dolomitnél valamivel kisebb /67,1 %/. A kohósalak kiszórásánál azonban nem az összes hatóanyag %-ában kifejezett értéket, hanem az aktív Ca-értéket kell alapul venni. A kohósalak alkalmazásának azonban még más feltétele is van, például nem tartalmazhat toxikus fémszennyezéseket vagy más toxikus anyagokat.

Az adatokból megállapítható, hogy a meszező anyagok Ca-aktivitásának mérésére az általunk alkalmazott módszer alkalmas. A módszert a mésztartalmú meszező anyagok minősítésénél - véleményünk szerint - alkalmazni kellene. Segítségével ugyanis a hatékony meszdózis lényegesen pontosabban megállapítható, mint az összes CaCO₃-tartalom alapján. A módszer nem teszi szükségessé a szemcseméret szerinti frakcionálást sem, mivel az aktivitást a ténylegesen jelenlévő szemcseösszetételre adja meg. Az 1 mm-nél nagyobb szemcseméretű anyagok talajjavításra természetesen amúgy sem alkalmazhatók az aktivitás rohamos csökkenése miatt, miáltal a hatékonyság is jelentősen csökken.

Összefoglalás

Meghatároztuk különböző összes mésztartalmú talajminták, valamint különböző meszező anyagok, dolomit és kohósalak Ca-aktivitását az NH₄Cl-ből felszabadított ammónium mennyiségének mérésével.

Megállapítottuk, hogy az aktív Ca-tartalom nem azonos az összes CaCO₃-tartalommal sem a talajok, sem a meszező anyagok esetében. Ez általában kisebb az összes CaCO₃-tartalomnál.

A hatékonyság a meszező anyagoknál a szemcseméret függvénye, ami közismert, de az alkalmazott módszer közvetlenül megadja a meszező anyag aktív Ca-tartalmát, ezért a módszert a meszező anyagok minősítésére alkalmasnak tartjuk.

Irodalom

- BEAR, F. E., 1964. Chemistry of the Soil. Chapman and Hall. London.
- LOEPPERT, R. H., HALLMARK, C. T., KOSHY, M. M., 1984. Routine procedure for rapid determination of soil carbonates. Soil Sci. Soc. Am. J. 48. 1030-1033.
- SCHOLLENBERGER, C. J. and WHITTAKER, C. W., 1953. The ammonium chloride-liming materials reaction. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists. 36. 1130-1146.
- SCHOLLENBERGER, C. J. and WHITTAKER, C. W., 1962. A comparison of methods for evaluating activities of agricultural limestones. Soil Sci. 93. 161-172.
- SHAW, W. M. and ROBINSON, B., 1959. Chemical evaluation of neutralizing efficiency of agricultural limestone. Soil Sci. 87. 262-272.

Érkezett: 1990. január 20.

Studies on Ca Forms and Ca Activity of Soils and Soil Amendments

D. GYÖRI and M. PALKOVICS

Institute of Agrochemistry and Soil Science, Pannon University of Agricultural Sciences, Keszthely /HUNGARY/

Summary

Investigations were carried out to determine the Ca activities of soil samples with various total lime contents /0.8-25.5%/ using the SCHOLLENBERGER and WHITTAKER method, which is based on measurements of the ammonia evolved from NH_4Cl . This method was elaborated to determine the activities of liming agents, so the active Ca contents of liming agents of various origins, dolomite and slag were also determined.

It was found that in soils the active Ca content was identical to the total CaCO_3 content up to a total CaCO_3 content of 2%, while at higher total CaCO_3 contents the active Ca content made up 57-80% of the total CaCO_3 content.

A study of liming agents showed that those of different origins have differing activities: ranging between 5% and 81%, and could thus have a substantial influence on the efficiency of lime rates, particularly during the first year.

In the case of liming agents, efficiency is also a function of grain size. Since the method applied makes direct measurements on the activity of liming agents, it could be useful in classifying the quality of such agents.

Table 1. Ca activity and exchangeable Ca content of soil samples with different total CaCO_3 contents. /1/ Sample No. /2/ Soil type. a/ Chernozem; b/ Brown soil, A-level; c/ Brown soil, B-level; d/ Brown soil, C-level. /3/ Total CaCO_3 %. /4/ Ca activity / CaCO_3 %/. /5/ Active Ca as a % of total CaCO_3 . /6/ Exchangeable Ca as a % of total CaCO_3 .

Table 2. Various Ca forms in a long-term field fertilization experiment on brown soil /Keszthely/. /1/ Sample No. /2/ Treatment. /3/ Total CaCO_3 %. /4/ Ca activity / CaCO_3 %/. /5/ Active Ca as a % of total CaCO_3 . /6/ Al-CaCO_3 %. /7/ Al-CaCO_3 as a % of total CaCO_3 .

Table 3. Results of analyses on liming agents. /1/ Site of origin and No. of sample. /2/ Ca activity / CaCO_3 %/. /3/ Total CaCO_3 %.

Table 4. Ca activity values for sifted dolomite sample /Várkölygöy/. /1/ Grain size, mm. /2/ Ca activity / CaCO_3 %/. Note: Total active agents: 94.8%. Dolomite composition: 51.8% CaCO_3 , 43.0% MgCO_3 . The remaining 5.2% was made up of other minerals.

Table 5. Ca activity of slag as a function of grain size /ózd/. /1/ Grain size, mm. /2/ Total CaCO_3 %. /3/ Ca activity / CaCO_3 %/. /4/ Active Ca as a % of total CaCO_3 .