

A vas és a mangán oldhatóságának vizsgálata réti és láptalajban

Horváth-Szabó Kata¹ – Szalai Zoltán^{1,2} – Balázs Réka³ – Kiss Klaudia² – Jakab Gergely² – Fehér Katalin¹ – Németh Tibor³ – Mészáros Erzsébet² – Sipos Péter³ – Madarász Balázs²

¹ELTE TTK FFI Környezet- és Tájföldrajzi Tanszék, Budapest

²MTA CSFK Földrajztudományi Intézet, Budapest

³MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézet, Budapest

Összefoglalás

A tájat alkotó legkisebb homogén területi egységek (ökotópok) talajai között a talajfizikai és talajkémiai paraméterek is jelentősen eltérhetnek egymástól kis távolságon is. E területi különbségek nem állandóak, a téli időszakban nem észlelhetők, a vegetációs időszakban markánsabbak. Ez a közlemény egy síkvidéki vizes élőhely példáján mutatja be a redox viszonyok növényzet által meghatározott területi különbségeit, és ezek hatását a talajoldat vas- és mangántartalmára. Jelentős évszakos ingadozást csak a talajoldat redox viszonyai mutattak, ez a növénytakaró vastagságával (ami pl. kaszálás hatására is változhat) és a domináns faj(ok)kal, míg napszakosan a párolgás mértékével állt összefüggésben. A redoxpotenciál (Eh) csökkenésével az oldott vas és mangán koncentrációja is emelkedett, ám más és más Eh-tartományban.

Abstract

Physical and chemical soil parameters of the ecotopes (the smallest homogeneous landscape-forming units) could be diverse even on short distances. These differences are not constant in time: they are negligible in winter, while in the vegetation period they are more apparent. This article presents the spatial differences of redox states originating from the diverse vegetation and their influence to the iron and manganese content of the soil solution measured in a wetland of the Great Plain. Notable seasonal variation could only be observed by the redox states of the soil which is connected to the thickness of the vegetation (that can change because of e. g. reaping) and to the dominant species. Daily variance is caused by the respiration rate. With the fall of the redox potential (Eh) the iron and manganese concentration was rising, but in different Eh ranges.

Bevezetés

A növényzet és talaj kapcsolatának beható ismerete elengedhetetlenül fontos a talajok anyagforgalmának megismeréséhez. A kapcsolat bonyolultsága és sokrétősége azonban határt szab a vizsgálati lehetőségeknek. Hiszen nem mindegy, hogy hosszú-, vagy rövidtávú, közvetlen, vagy közvetett hatást vizsgálunk. Hosszútávon a növényzet szerepe a talaj kialakításában van, amely mindig visszahat a növényzetre,

és zavartalan esetben egyre összetettebb növénytakaró létrejöttét segíti elő. Egy vizsgált konkrét talaj pedig magán viseli az őt kialakító aspektus-változások nyomait. Rövidtávon a növényzet anyagcseréje (évszakosan, és napszakosan is) meghatározza a talajban végbemenő jellemző kémiai folyamatokat. (WIESSNER, A. et al. 2005)

A vizsgálat nehézségei miatt a folyamatok megértéséhez többnyire tenyészedényes kísérletek útján jutottunk eddig közelebb (pl. FU, S. et al. 2002; FARSANG A. et al. 2007). Ezek során a valós élőhely egy részletét (pl. néhány növényegyetet és a talaj felső szintjét) bevitték laboratóriumba, és a klimatikus paraméterek (pl. megvilágítás) mesterséges változtatásával idéztek elő változásokat a növény anyagcseréjében, majd vizsgálták, hogy ez hogyan jelentkezik a talaj paramétereiben. Nagyon fontos információkhoz jutott ezek által a tudomány, és ezek a vizsgálatok tették lehetővé egy alkalmazás, a mesterséges vizes élőhelyeken történő szennyvízkezelés megvalósulását. Ez utóbbiak hatékonyságvizsgálatai – bár már „szabad ég alatt” folytak – még mindig nem tekinthetők valódi terepi kutatásnak, az alkotó elemek egyszerűsége miatt (általában monokultúra, kavics/homokágy talaj helyett, stb.). (SZABÓ SZ. et al. 2008) A szakirodalmat áttekintve valóban nagyon kevés valódi terepen végzett, talaj-anyagforgalommal foglalkozó közlemény olvasható, ezek nagy része is mikrobiológiai megközelítésű, vagy az éghajlatváltozás kapcsán főként a szénforgalom alakulására koncentráló. (pl. DOLINAR, N. & GABERŠČIK, A. 2010)

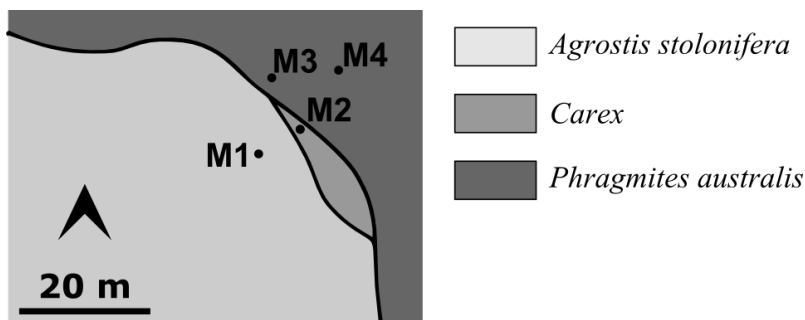
A valódi terepen végzett kutatások többnyire vizes élőhelyen történtek, ami nem véletlen: az anyagforgalom ilyen talajokban (réti talaj, láptalaj) követhető nyomon legjobban, mert a talajoldat magán viseli a talajban végbemenő folyamatok egy részének nyomait, mintázása, vizsgálata pedig egyszerű, és olcsó. A vas mobilizációja Magyarországon kifejezetten csak ilyen területeken figyelhető meg.

A vas és mangán előfordulása talajainkban az ásványok mállásának eredménye. Kondenzációs tulajdonságaik szerint eltérő karakterű elemek, ezért a mangán jóval kisebb gyakorisággal fordul elő a Földön, mint a vas. Felszíni körülmények között azonban gyakran együtt fordulnak elő, együtt mozognak hasonló kémiai viselkedésük miatt. A talajban rendkívül fontos tápelemek, hiányuk a fotoszintézis zavaraihoz vezet a növényekben (REID, R. J. 2001). Talajtani szempontból jó állapotjelzők, hiszen különböző oxidációs állapotukban eltérő mértékben oldódnak vízben, egyértelműen kötődnek a szilárd fázishoz, illetve éles átmenettel jutnak a talajoldatba.

Kutatócsoportunk ilyen, viszonylag állandó vízállapotú területeket választott vizsgálati területül. A kutatás céljai között szerepel a különböző ökotópok vizsgálata is, amely vizes élőhelyen megint csak egyszerű, hiszen a növényzet igen sűrűn változó és élesen elkülönülő foltokban jelenik meg. Korábbi eredményeink összefoglalása a Talajvédelem 2011-es különszámának SZALAI Z. et al. (2011) közleményében olvasható, jelen dolgozatban csupán összefoglalásra kerül, és további eredmények lesznek részletesebben kifejtve.

Anyag és módszer

Vizsgálati területünk Budapeستől mintegy 60 km-re délkeleti irányban, Ceglédbercel határában, egy természetközeli állapotú mocsárréten található. Ez a Duna-Tisza-közi homokhát legészakibb részére esik. 2008 óta folynak itt különböző vizsgálatok, rendszerint a koranyári időszakban (július eleje), illetve egy-egy alkalommal 2010 őszén, és 2011 tavaszán. A rét a Gerje-csatornával áll összeköttetésben, viszonylag állandó vízállapotú.



5. ábra A vizsgálati pontok helyszínrajza

2011-től négy, korábban három pontban végeztünk méréseket (1. ábra), amelyeket a vízhatás gradiense mentén vettünk fel. Ezek közül az első kettő (M1, M2) meszes, típusos réti talajként, míg a második kettő (M3, M4) tőzeges láptalajként lett meghatározva a korábbi években (SZALAI Z. et al. 2011).

Az ökotópok növényzete jól mutatja a vízborítottság mértékét. Az M1 pontban tarackos tippán (*Agrostis stolonifera*) az uralkodó növényfaj, amit a nádas felé haladva, az M2 pontig fokozatosan sásos vált fel (*Carex riparia*, *Carex acutiformis*). Az M3 és M4 pont a nádasban (*Phragmites*

australis) található. A növényzet összetétele korányári aszpektusban, 1 m élhosszúságú kvadrátok segítségével lett meghatározva, évente követve az esetleges változásokat.

A kijelölt pontokon PONSEL típusú redoxpotenciál-, illetve pH-mérők kerültek kitelepítésre. Ezek előnye, hogy hosszú távon és sűrűn képesek automata adatgyűjtésre, hátrányuk, hogy az elektródák védőburka miatt a közvetlen gyökérkörnyezetben nem tudják érzékelni a változásokat. Ezért a korábban használt TESTO 230 típusú műszereket is telepítettük az adatok összehasonlítása végett. Mindkét műszerrel 4 napon keresztül percenként rögzítettük az értékeket.

A talajoldat-mintákat 4 cm átmérőjű, az alsó szekcióban 15 cm-es, vízszintes, perforált gyűjtőtérrel ellátott, saját fejlesztésű talajvízgyűjtő kutakból vettük a gyökérkörnyezetből (0-30 cm mélységben, az egyes pontokban eltérő talajvízszint-mélység miatt), két órás időközönként. A fémanalízishez gyűjtött vízmintákat 1,5 pH-n, salétromsavval, a szén és nitrogénanalízishez használtakat fagyasztással (-20°C) tartósítottuk. Az oldott vas- és mangánkoncentrációkat Perkin-Elmer fl-AAS-sel, az oldott szerves széntartalmat (DOC) Tekmar Dohrmann Apollo 9000 C/N analizátorral mértük.

A talaj szilárd fázisáról a talajvíz kutak furatanyagából jutottunk információhoz. A jelen dolgozatban megemlítésre kerülő ásványos összetétel a finomföld-frakció XRD-analízisével lett meghatározva.

Eredmények és megvitatásuk

A korábbi években a kutatás elsődleges célja a talajjellemzők alakulásnak megfigyelése, és klimatikus paraméterekkel (amelyek a növényzet anyagcseréjét alakítják), valamint a talajoldat makroelem-tartalmával való kapcsolat keresése volt. A szakirodalmi adatokkal ellentétben (DUŠEK et al. 2008) a redoxpotenciál alakulása nem mutatott a megvilágítás mértékétől függő napi dinamikát: alakulása trendszerű volt, és a növényzetben mért párolgással mutatta a legszorosabb kapcsolatot. Évszakos változásokat egy másik helyszínen, a Tolnai-dombság egy felvízi mocsárterén, hasonló ökotópokban sikerült megfigyelni: a téli időszakban oxidatívabb, nyáron redukzívabb állapotok uralkodtak. Kulcsparaméternek a talajhőmérséklet adódott, amely alapvetően a növénytakaró vastagságától függ. Erre utalnak a kaszálási események, illetve időszakos szárazságok okozta oxidatívabb időszakok. A talajoldat makroelem-tartalma sok esetben igen intenzíven változott akár egy napon

belül is, de semmilyen klimatikus paraméterrel nem lehetett kapcsolatba hozni a változást.

A batch scale kísérletek során a talajoldat vastartalmának növekedését egyértelműen a redoxpotenciál csökkenésével párhuzamosan állapították meg, mégpedig kb. -100 – +200 mV között. Ekkor alakul át az oldhatatlan csapadékokat képező Fe^{3+} vízben oldható Fe^{2+} -sá, és jelenik meg a talajoldatban. Az oldott szerves szénformák nagy koncentrációja is befolyásoló tényező lehet, hiszen a talajbaktériumok számára elektron-donorként funkcionálnak a vegyületek, így módosítják a vas oldékonyságát (FILEP GY.– FÜLEKY GY. 1999). A mi vizsgálataink sem ezt a befolyásoló hatást, sem a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoxrendszer működésének állandó (akár a szakirodalmi adattól eltérő) redoxpotenciál-tartományát nem tudták egyértelműen kimutatni. A rendszer sokkal bonyolultabbnak bizonyult a fenti két tényező eredőjénél.

1. táblázat A mérési pontok talajának összetétele

	M1	M2	M3	M4
TOC (%)	2,9155	5,434	15,26	25,16
SOM (%)	5,19	9,67	27,16	44,78
Fe (%)	2,55	2,91	10,59	10,59
CaCO ₃ (%)	3,20	3,50	7,69	33,20
Kvarc	++	++	+	+
K-Földpát	+	+	+	-
Szmektit	+	+	+	+
Kalcit	++	++	+	+
Dolomit	+	+	-	-
Goethit	-	-	+	+
Sziderit	-	+	-	-
Vivianit	-	-	+	+

(Jelmagyarázat: TOC% – összes szerves szénmennyiség a száraz tömeg %-ában;
SOM% – a talaj szervesanyag-tartalma a száraz tömeg %-ában; + – jelen van a talajmintában, ++ – a minta fő tömegét alkotja)

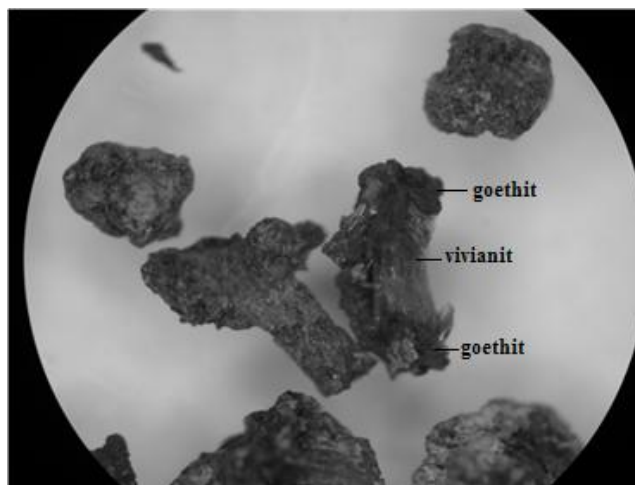
2010-ben és 2011-ben folytatódott a korányári monitorozás a területen. A kutatás továbbá kiegészült a talaj szilárd fázisának vizsgálatával, hogy jobban lássuk, pontosan milyen formában fordul elő a vas és a mangán a talajban, hiszen ez nagymértékben befolyásolja az oldékonyságot. Az 1. táblázat mutatja a szilárd fázis tömegszázalékos összetételét a legfontosabb ásványi alkotókra az egyes pontokban.

Ez Bár az M1-M2, és az M3-M4 pontokban ugyanazon talajtípusokat határoztuk meg, a talaj ásványi fázisának összetétele számos alkotó szempontjából markánsan különbözik (pl. szerves anyag-, karbonát tartalom).

az ökotópokban lejátszódó különböző, vagy különböző ütemben lejátszódó folyamatokra utal. Az M2, M3 pontban, ahol a vízhatás már erősebb volt, szemmel is jól látható volt a talajvízszinten húzódó rozsdás színű réteg, amelyben a magas vízszintnél oldatba menő és a víz visszahúzódsakor mélybe vándorló vas a levegő hatására ismét kicsapódott és összegyűlt. Az XRD-analízis szerint az M2 pontban szideritként (FeCO_3), míg az M3-M4 pontban goethitként (FeOOH) jelent meg az oxidált vas. A redukált vas az M1-M2 pont mélyebb rétegeiben (kb. 60 cm mélységtől, ahol a víz állandóan jelen van a talajszemcsék között) ún. *green rust* (fougerite) bevonatot képez a homokszemcsék felületén, míg a láptalaj mélyebb szintjeiben (kb. 40 cm mélységtől) vivianitot ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) találtunk. A mélyebb szintekből gyűjtött furatminták ferro-vasa a levegőre kerülve azonnal elkezdett oxidálódni, ami során a vivianit kristályok felületén goethit képződése indult meg (2. ábra).

A 3. ábra grafikonjai a vas talajoldatban mért koncentrációit ábrázolják a redoxpotenciál függvényében, összesítve az eddigi mintavételezések adatait. A görbéken megjelöltük a vaskoncentráció-csúcsokhoz tartozó redoxpotenciál értékeket.

Látható, hogy minden egyes pontban más és más redox potenciál-tartományban nőtt meg a vas koncentrációja. Ezen adatokból három ilyen tartományt lehet megállapítani: + 300 mV környékén (+268 (M1) és +317 mV-os (M3) csúcsok alapján), 0-100 mV környékén (+81 mV (M1), +8 mV (M2) és az M4 alapján), valamint -160 mV környékén (-159 (M2) és -161 mV-os (M3) csúcs alapján). A szakirodalomban található igen tág, -100 - +200 mV-os tartományba ezek részben beleesnek, ám pozitív és negatív irányban is megfigyelhető kb. 100 mV-nyi kitolódás. A területi különbségek feltételezhető oka a magasabb rendű növényzet mintázatában és az azok gyökérfelületéhez kapcsolódó mikrobiális életközösségekben keresendő.

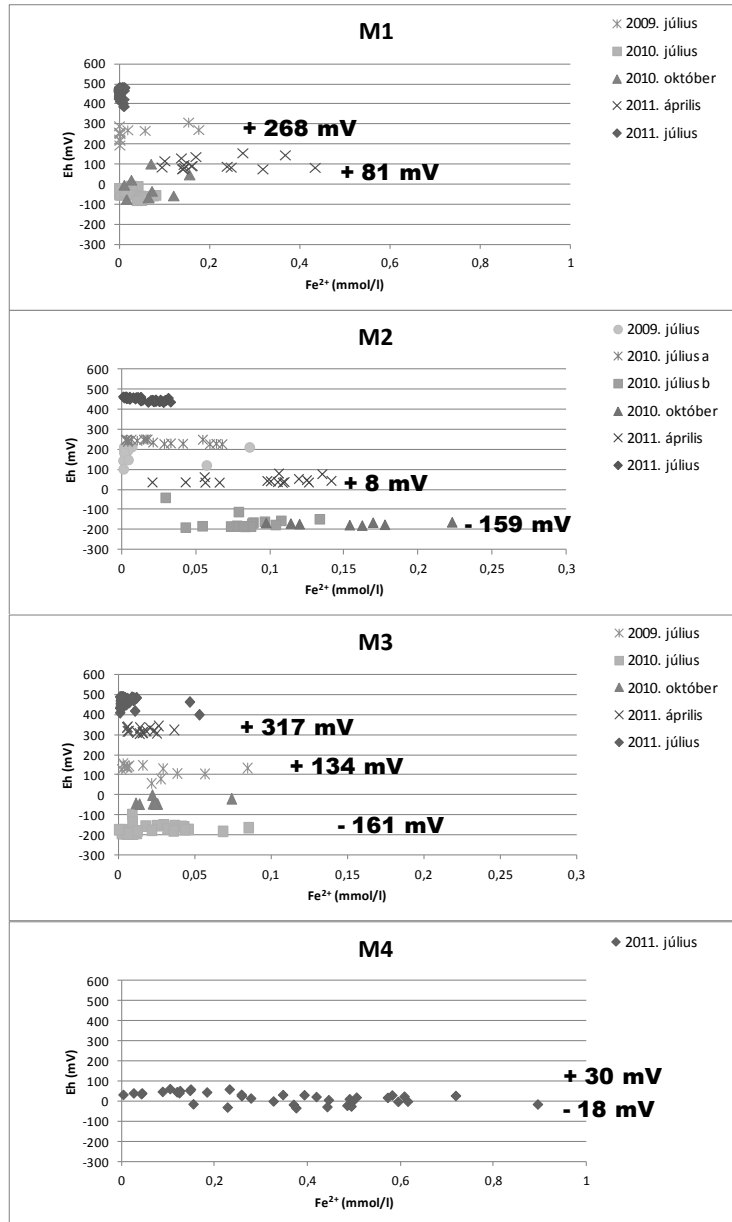


6. ábra A mintavételi hellyel analóg környezetből gyűjtött (a mintaterületől mintegy 500 m-re) gyűjtött mintáról készült 10x nagyítású fénymikroszkópos felvétel
(Balázs Réka)

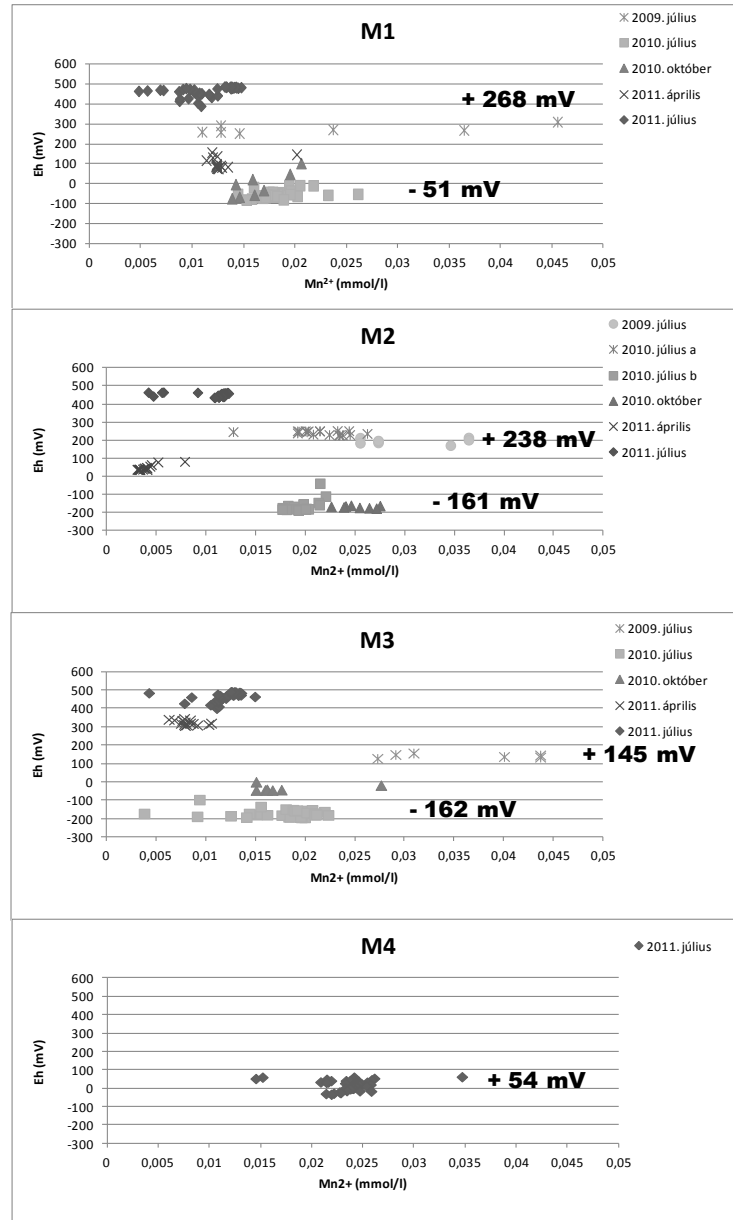
A szakirodalmi adatokkal egyezően a redukciósabb környezet általánosan fokozza talajoldat fémtartalmát, de itt is megfigyelhetők az ökotópok különbségei. Pl. az M3 pontban még a legkedvezőbb körülmények között sem jutott annyi vas a talajoldatba, mint a szomszédos pontokban, amelynek nem a talaj lokálisan kis vastartalma volt az oka (ld. *I. táblázat*).

A várttal ellentétben ezek a koncentrációk nem telítési görbe jellegűek, hanem inkább haranggörbe-szerűek, azaz a vaskoncentráció a redukciósabb környezetben is elkezd csökkenni, ami az oldatfázisból való újabb eltávozást jelzi. Ezt -50 mV-nál sziderit (ROH, Y. C. et al, 2003) míg -180 mV alatt vivianit (NRIAGU, J. O. 1972) képződése magyarázhatja meg, amelynek nyomait meg is találtuk a szilárd fázis vizsgálatakor.

Évszakos dinamika csupán a redoxpotenciál változásán figyelhető meg a 2010. július – 2010. október – 2011. április sorozatban. Eszerint a nyári időszakban mutatkoznak a legredukciósabb viszonyok, amelyek megőrződnek ősszel is. Tavasszal ezeknél minden pontban magasabb értékeket mértünk. A legoxidatívabb környezet érdekes módon 2011 júliusában volt, ennek magyarázata a terület sajnálatos kiszáradása, a vízhatás tartós csökkenése.



7. ábra A vaskoncentráció és a redoxpotenciál összefüggései 2009-2011.



8. ábra A mangánkoncentráció és a redoxpotenciál összefüggései 2009-2011.

A 4. ábrán látható grafikonokon a vashoz hasonló módon ábrázoltuk a talajoldatban mérhető Mn^{2+} koncentrációit a Eh függvényében. A vaséhoz képest mintegy tízed akkora koncentrációk a mangán kisebb gyakoriságából adódnak (1. táblázat). Az elemzéskor csak a 0,02

mmol/l-nél nagyobb értékeket vettük figyelembe, mert ez alatt a mérési módszer érzékenysége nem teszi lehetővé a pontos meghatározást.

A Mn^{2+}/Mn^{4+} redoxrendszer működési tartományát +100 - +250 mV között állapították meg (FILEP GY.– FÜLEKY GY. 1999). Mi – a vashoz hasonlóan – itt is több aktivitási tartományt különítettünk el: 200-300 mV között (a +268 (M1) és 238 mV-os (M2) maximumok alapján), 0 mV környékén (-51 (M1) és + 54 mV (M4) alapján), illetve -160 mV környékén (-161 (M2) és -162 mV-os (M3) csúcsok). A koncentrációk alapján ezek közül az elsőben a „legeredményesebb” a mangánredukció, amely részben egyezik a szakirodalmi tartománnyal. A többi tartományban éppen csak észrevehető a növekedés, ezért elképzelhető, hogy a mangán redukciója ilyen körülmények között a vas oldódásához kapcsolódva megy végbe.

Következtetések

Eddigi terepi méréseink lehetővé tették, hogy több adattal, nagyobb rálátásunk legyen a ceglédberceli mocsárréten végbemenő folyamatokra. Megállapítottuk, hogy a vas oldódása több fázisban megy végbe, és hogy nem marad oldatban, hanem más formában újból kicsapódik. Az oldódási Eh-tartományok, illetve az ásványi formák ökotóponként eltérőek voltak, amelynek elsősorban a növényzet, illetve a kapcsolódó talaj-mikrobióta lehet az oka (BADRI, D. V. et al. 2009). Jó lenne, ha a területen észlelhető teljes Eh-tartományban lennének koncentráció-adataink is, hiszen ez jobban mutatná az oldékonysági tartományok karakterisztikáját, ám (pl. egy teljes éven át tartó) folyamatos mintavétel megszervezése meghaladta eddigi lehetőségeinket.

Évszakos dinamikát sikerült megfigyelni: a korábbi eredményekhez hasonlóan a nyári időszakban uralkodnak a legreduktívabb állapotok, tavasszal sokkal átlegezőzöttebb a talaj. Ennek pontos oka még nem tisztázott: az eltérő aszpektus, intenzívebb anyagcsere, esetleg valamilyen klimatikus tényező okozhatja.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az OTKA K100180 és K100181 pályázata támogatta. A szerzők köszönetet mondanak Ceglédbercel Önkormányzatának a terepi munkához nyújtott segítségért, és Plutzer Lénárdnak a terület biztosításáért.

Irodalomjegyzék

- BADRI, D. V., WEIR, T. L., VAN DER LELIE, D., VIVANCO, J. M. 2009. Rhizosphere chemical dialogues: plant-microbe interactions. *Current Opinion in Biotechnology* **20**. 642-650.
- DOLINAR, N. & GABERŠČIK, A. 2010. Mycorrhizal colonization and growth of *Phragmites australis* in an intermittent wetland. *Aquatic Botany* **93**. 93-98.
- DUŠEK, J., PICEK, T., CÍZKOVÁ, H., 2008. Redox potential dynamics in a horizontal subsurface flow constructed wetland for wastewater treatment: Diel, seasonal and spatial fluctuations. *Ecological Engineering* **34**. 223-232.
- FARSANG A., CSER V., BARTA K., MEZŐSI G., ERDEI L., BARTHA B., FEKETE L., POZSONYI E. 2007. Indukált fitoextrakció alkalmazása extrém szennyezett földszerű anyagon. *Agrokémia és Talajtan* **56** (2) 317-332.
- FILEP GY., FÜLEKY GY. 1999. A talaj kémiai tulajdonságai In: Stefanovits P. (szerk.) *Talajtan*. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 86-129.
- FU, S., CHENG, W., SUSFALK, R. 2002. Rhizosphere respiration varies with plant species and phenology: A greenhouse pot experiment. *Plant and Soil* **239**. 133-140.
- NRIAGU, J. O. 1972. Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **36** (4). 459-470.
- REID, R. J. 2001. Mechanisms of micronutrient uptake in plants. *Aust.J.Plant Physiol.* **28**. 659-666.
- ROH, Y. C., ZHANG, L., VALI, H., LAUF, R. J. ZHOU, J., PHELPS, T. J. 2003. Clays and clay Minerals, **51** (1). 83-95
- SZABÓ, SZ., SZABÓ, GY., FODOR, CS., PAPP, L. 2008. Investigation of two sewage disposal sites from the aspect of environmental impacts on soil and groundwater in the County of Hajdú-Bihar (Hungary). *Moravian Geographical Reports* **16**. 37-45.
- SZALAI Z., KISS K., HORVÁTH-SZABÓ K., JAKAB G., NÉMETH T., SIPOS P., FEHÉR K., SZABÓ M., MÉSZÁROS E., MADARÁSZ B., 2011. A vas oldékonyságának évszakos és napszakos dinamikája típusos réti talajban és tőzeges láptalajban. *Talajvédelem különszám*. 167-175.
- WIESSNER, A., KAPPELMEYER, U., KUSCHK, P., KÄSTNER, M. 2005. Influence of the redox condition dynamics on the removal efficiency of a laboratory-scale constructed wetland. *Water Research* **39**. 248-256.

