

## A talaj karbonáttartalmának jellemzése az oldódás kinetikai paramétereivel

FÜLEKY György, Yousef HAMID

Szent István Egyetem Környezettudományi Intézet Talajtani és Agrokémiai Tanszék,  
H–2100 Gödöllő, Páter Károly u. 1. (fuleky.gyorgy@mkk.szie.hu)

---

### *Characterization of the carbonate content in soil applying the kinetic parameters of dissolution*

#### Abstract

The aim of this paper is to present the determination of the dissolution kinetics of the carbonate content in soils and in their particle-size fractions (coarse sand and clay), and also to do the same for calcite and dolomite with the measurement of the development of CO<sub>2</sub> over time. For the characterization of the carbonate content the kinetic parameters of computer analysis were used.

The determination of the dissolution kinetics of carbonates was carried out in 13 “soil bank” soils in the Keszthely and Nagyhorcsók soil profiles and in their coarse sand and clay fractions and also in calcite and dolomite samples were determined. The pseudo-first-order kinetic equation (2 term + Q constant) was fitted to the data.

Computer analysis from the measured CO<sub>2</sub> data separated the dissolution of carbonates into one, two or three processes. In soils carbonates of the clay fraction usually dissolved faster than the carbonates in the coarse sand fraction. The faster dissolution processes can be put down to calcite-like carbonates, while the slower ones are due to dolomite-like carbonates.

*Keywords: carbonate, soil, calcite, dolomite, dissolution kinetics*

---

#### Összefoglalás

A dolgozat célja a talaj karbonáttartalma oldódási kinetikájának vizsgálata a képződő CO<sub>2</sub> mérésével, egyúttal néhány mechanikai frakció (durva homok és agyag) karbonáttartalmának kinetikai paraméterekkel történő jellemzése.

A karbonátok oldódási kinetikáját 13 ún. „Talajbank” talajmintában, valamint egy keszthelyi és egy nagyhorcsóki szelvény talajmintáiban és mindezek két mechanikai frakciójában, illetve egy-egy dolomit és kalcit mintában vizsgáltuk. A mérési adatokra 2 tagú elsőrendű + Q konstans kinetikai egyenletet illesztettünk.

A számítógépes elemzés segítségével a karbonátok oldódása során képződő CO<sub>2</sub> mennyiségből több folyamatot sikerült elkülöníteni. Talajok esetében megállapítható, hogy általában az agyagfrakcióban lévő karbonátok gyorsabban oldódnak mint a durva homok frakcióban lévők. A gyors oldódási folyamatok kalcit jellegű ásványokhoz, míg a lassú folyamatok dolomit jellegű ásványokhoz köthetők.

*Tárgyszavak: karbonátok, talaj, kalcit, dolomit, az oldódás kinetikája*

#### Bevezetés, előzmények

A karbonátok oldódási sebességét, a képződő CO<sub>2</sub> mennyiségét kőzetek és talajok kalcit- és dolomittartalmának meghatározására is használják. Hazai viszonylatban MOLNÁR (1973) a röntgen-diffrakciós és a derivatográfus kalcit- és dolomitmeghatározást hasonlította össze. RISCHÁK & LEKNER (1981) pedig a kalcit- és dolomittartalom kémiai módszerekkel történő meghatározását vetette össze a röntgendiffrakciós módszer adta eredményekkel. Kritikai elemzéseik során megállapították, hogy a gáztérfogatossal rendelkező talajoknál nagyobb karbonáttartalom, így kalcit- és dolomittartalom

adódik, mint a savban oldott Ca- és Mg-tartalom alapján számított mennyiség. Különbség abból adódik, hogy a vizsgált kőzetek kalcit mellett alkáli-karbonátot is tartalmaznak. Ennek az oldódási sebessége viszont nagyobb, mint a kalcité, így ez a karbonátmennyiség is a kalcit-hoz adódik. Megállapítják, hogy biogén eredetű kalcitokban gyakori a Sr-, Mn-, Mg-, Fe-helyettesítés a Ca helyén, ugyanakkor a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> helyén pedig az OH<sup>-</sup> helyettesítés, amit a H<sup>+</sup> kis mérete miatt csak kis rácsstorzulás kísér. Ezeket a helyettesítéseket nemcsak kristálytani, hanem kémiai módszerrel is követni lehet. Ezek alapján kalcitokról lehet beszélni, és nem kalcitról. A karbonátásványok kristályrács deformációja és

az ionhelyettesítésből (Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>) adódó kristályrácscs-retegek fellazulása esetleg egyes rétegek szorosabb kötődése a kalcitnak vagy kalcit egy részének nagyobb oldódási ellenállást, a dolomitok egy részének a kalcitokhoz hasonló könnyebb oldhatóságot kölcsönöz. A kalcit savban való oldódása és így a CO<sub>2</sub> gázfejlődés lelassul és az oldódás befejeződése áthúzódik arra az időtartományra, ahol általában a „dolomit” oldódik. Fordított kinetikai jelenség jön létre az erősen sérült rácsú dolomitoknál, ezek egy része már a „kalcit” oldódási tartományában kezd CO<sub>2</sub>-t termelni. Megvizsgálták a módszer pontosságát is és megállapították, hogy a durvább szemcsézettség esetében nagyobb volt az elemzés hibája.

Kőzetek kalcit- és dolomittartalmának gyors és egyszerű gáztérfogatos meghatározása során HETÉNYI & VARSÁNYI (1975) megállapították, hogy 1:1 sósavban 0,1 g kalcitásvány tökéletesen feloldódik 15 sec alatt szobahőmérsékleten, de a dolomit oldódása viszont nem indul be 60 sec alatt sem. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a 30 sec reakcióidő alatt szobahőmérsékleten mért CO<sub>2</sub> mennyiség kalcitból származik. A dolomittartalmat azonos bemérés esetén 4-5 perces forralás során meghatározott CO<sub>2</sub> mennyiségből számították ki, levonva az előző feltételek mellett meghatározott CO<sub>2</sub> mennyiséget.

SKINNER & HALSTEAD (1958) a talajban lévő kalcit és dolomit elválasztását az oldódás kinetikájában lévő különbségre alapozta. TURNER (1959) matematikailag bebizonyította, hogy a karbonátok erős sav hatására pszeudo-elsőrendű reakció során oldódnak, és a reakciósebesség arányos a részecskék felületével. TURNER elméleti jellegű tanulmányára alapozva TURNER & SKINNER (1959) kimutatta, hogy a karbonátkristályok effektív átmérője és a kalcit- és dolomitásványok aktiválási energiája határozza meg az oldódás sebességét. Kísérletileg is bebizonyították, hogy az oldódás valóban pszeudo-elsőrendű folyamat során történik, legalábbis, amíg az ásvány 50%-a fel nem oldódott. Azt is kimutatták, hogy változtatva a dolomitásvány effektív átmérőjét, más és más sebességi állandót mértek. Továbbá azonos ásványméret esetén a dolomit és kalcit oldódási sebessége jelentősen különbözik egymástól. Érdekes megállapításuk, hogy a dolomitásványnak a kalcittal azonos lesz az oldódási sebessége, ha a kalcitkristályok mérete alig kisebb 0,5 mm-nél és a dolomit részecskék mérete pedig kisebb 1,7×10<sup>-3</sup> mm-nél.

ECONOMU et al. (1996) a CaCO<sub>3</sub> oldódási sebességét szintén kapcsolatba hozza az ásványi részecskék felületével, és annak minőségével, az ásvány összetételével és fizikai tulajdonságaival. Kísérletükben megállapították, hogy a CaCO<sub>3</sub>-részecskék oldódási sebessége a nagyság növekedésével csökken.

EVANGELOS et al. (1984) a kalcit és dolomit meghatározására a két karbonátfeleség pszeudo-elsőrendű oldódási kinetikájában megmutatkozó különbségét használta fel. SKINNER et al. (1959) megállapítja, hogy savban a kalcit és dolomit egyidejűleg oldódik, bár nagyon különböző sebességgel, amit elsősorban a mészkő részecske méretétől és a kristályszerkezetétől függ. A két ásvány párhuzamos oldódása nem teszi lehetővé, hogy bármely oldódási időtartamot kijelöljünk

elkülönítésükre. GEHLEN et al. (2005) biogén eredetű CaCO<sub>3</sub> oldódásának kinetikáját vizsgálta. A reakció sebességének átlagos rendűségét  $n = 2,3 \pm 0,4$  értékűnek találták. Ezt a nagyobb értékű rendűséget több fázisú rendszerben végbe menő folyamatokkal lehet magyarázni. A  $2,3 \pm 0,4$  értékű rendűség különböző karbonátfeleségek különböző oldódási sebességi állandóinak összegeződéséből adódik.

Az eddigi kutatási eredményekből megállapítható tehát, hogy a karbonátok oldódása az ásvány és felületük minőségétől, valamint az oldódási reakcióban résztvevő ásványi szemcsék méretétől függ. Azonos méret esetében a kalcit gyorsabban oldódik, mint a dolomit, bizonyos mérethatárok esetében azonban a két ásvány oldódási sebessége megegyezhet. Mindkét ásvány esetében igaz, hogy a nagyobb mérszű részecskéknél kisebb az oldódási sebessége. A savban történő oldódás pszeudo-elsőrendű reakcióval több egyidejű folyamatot feltételezve írható le.

Munkánk célja a talaj karbonáttartalma oldódási kinetikájának vizsgálata a képződő CO<sub>2</sub> mérésével, egyúttal néhány mechanikai frakció (durva homok, agyag) karbonáttartalmának kinetikai paraméterekkel történő jellemzése.

## Módszerek

A karbonátoldódás kinetikáját a FÜLEKY (1987) által létrehozott „Talajbank” karbonátos mintáinál (0-20 cm), valamint egy keszthelyi és egy nagyhőrsöki talajszelvény mechanikai frakcióiban vizsgáltuk pipettás módszerrel. A következő frakciókat különítettük el (BUZÁS 1993):

durva homok	0,25–2,00 mm
finom homok	0,05–0,25 mm
durva por	0,02–0,05 mm
por	0,01–0,02 mm
finom por	0,005–0,01 mm
igen finom por	0,002–0,005 mm
agyag	< 0,002 mm

A fenti frakciók közül a durva homokban, az agyagfrakciókban, valamint a kezeletlen talajban határoztuk meg az oldódás, illetve a szén-dioxid-képződés kinetikáját. A vizsgálatokat két ismétlésben végeztük.

A lemért talajmintát a Scheibler-készülék üvegedényébe tettük, enyhén megnedvesítettük a levegő kiszorítása céljából, majd kb. 10 cm<sup>3</sup> 10%-os sósavat öntöttünk a mintára és mérés közben 60 percig mértük az addig fejlődött CO<sub>2</sub> mennyiségét. Kezdetben 15 másodpercenként, majd 2 perc után percenként, 10 perc után pedig 5 percenként olvastuk le a képződött CO<sub>2</sub> térfogatát. Így a képződött CO<sub>2</sub> térfogatát összesen 27 alkalommal olvastuk le, a mérési adatokra 2 tagú elsőrendű + Q kinetikai egyenletet illesztettünk:

$$Y = Q + A_1(1 - e^{-k_1t}) + A_2(1 - e^{-k_2t})$$

Ahol:

Y = az oldódott CaCO<sub>3</sub>-tartalom %-ban,

Q = az első 15 másodpercben oldódott CaCO<sub>3</sub> mennyisége (%), nagyon gyors folyamat,

$A_1$  és  $A_2$  = a gyors és a lassú folyamat során oldódott maximális  $\text{CaCO}_3$  mennyisége %-ban,

$k_1$  és  $k_2$  = a gyors és a lassú oldódási folyamat sebességi állandója 1/perc-ben.

0,5 mm-re porított kalcit- és dolomitminták esetében is meghatároztuk a fenti paramétereket. Ha a lassú folyamat 0 volt, akkor egytagú + Q, kalcit esetében szintén egytagú + Q, dolomit esetében pedig egytagú elsőrendű kinetikai függvényt illesztettünk a mérési pontokra. A nem frakcionált talajok sósavas oldatából atomabszorpciós spektrofotometriai technikával meghatároztuk a Ca- és Mg-tartalmat.

### A téma kifejtése

A karbonátoldódás kinetikai paraméterei az 1. táblázatban láthatók. A részecskeeloszlás meghatározási techni-

kájából következően a nem frakcionált talaj mellett csak a durva homok és az agyagfrakcióban tudtuk kizárólagosan az illető frakció karbonáttartalmát meghatározni. Bemutatjuk a nagyon gyors (Q), a gyors ( $A_1$ ) és a lassú ( $A_2$ ) folyamat során maximálisan oldódó karbonát mennyiségét  $\text{CaCO}_3$  g/100 g egységben kifejezve. Emellett látható a gyors ( $k_1$ ) és a lassú ( $k_2$ ) folyamat sebességi állandója (1/perc), illetve a folyamatok felezési ideje (perc)( $1t_{1/2}$ ,  $2t_{1/2}$ ), melyek az oldódási folyamat sebességére utalnak. Az egyes folyamatok relatív súlyára az  $A_1 + A_2 + Q$  (g/100g), valamint az  $A_1\%$ ,  $A_2\%$ ,  $Q\%$  és az  $A_1 + Q\%$  értékek mutatnak.

Az ábrákon a nem frakcionált talajok, valamint a durva homok és agyagfrakcióban lévő karbonáttartalom oldódási kinetikáját mutatjuk be nagyon gyors (Q = y tengelymetszet), gyors és lassú folyamatbontásban. Összehasonlításképpen az 1. ábrán a dolomit és a kalcit oldódási kinetikáját (egytagú Langmuir) ábrázoljuk, a mért paraméte-

I. táblázat. A karbonátok oldódásának kinetikai paraméterei

Table I. Kinetic parameters of carbonate dissolution

Mélység/frakció	g/100g	1/perc	g/100g	1/perc	g/100g	perc	perc	g/100g	%	%	%	$A_1$
	$A_1$	$k_1$	$A_2$	$k_2$	Q	$1 t_{1/2}$	$2 t_{1/2}$	$A_1+A_2+Q$	$A_1$	Q	$A_1+Q$	$A_2$
dolomit	104,55	0,29			0,00	2,37		104,55	100,0	0,0	0,0	0,0
kalcit	83,11	14,10			14,54	0,05		97,65	85,1	14,9	100,0	0,0
<b>Keszthely</b>												
<b>0-25 cm</b>												
eredeti talaj	2,5189	0,1740	0,4185	0,0128	1,4289	3,9836	54,1521	4,3662	57,7	32,7	90,4	9,6
durva homok	0,0000	0,0000	8,5430	0,0812	1,5612	0,0000	8,5363	10,1042	0,0	15,5	15,5	84,5
agyag	4,0564	0,8283	2,0107	0,0824	1,7111	0,8368	8,4120	7,7782	52,2	22,0	74,1	25,9
<b>25-45 cm</b>												
eredeti talaj	0,7859	1,0505	4,0073	0,1639	6,9278	0,6598	4,2291	11,7211	6,7	59,1	65,8	34,2
durva homok	8,0123	1,2154	7,8143	0,0913	0,0000	0,5703	7,5920	15,8266	50,6	0,0	50,6	49,4
agyag	13,9946	2,1369	2,7699	0,2436	2,4115	0,3244	2,8454	19,1759	73,0	12,6	85,6	14,4
<b>45-64 cm</b>												
eredeti talaj	7,4739	4,2322	8,0203	0,1460	20,8039	0,1638	4,7476	36,2981	20,6	57,3	77,9	22,1
durva homok	31,0025	4,8565	9,1795	0,2692	3,0584	0,1427	2,5748	43,2405	71,7	7,1	78,8	21,2
agyag	23,8247	1,7687	3,2117	0,2055	15,3453	0,3919	3,3730	42,3818	56,2	36,2	92,4	7,6
<b>64-115 cm</b>												
eredeti talaj	6,1441	4,7003	14,1785	0,1769	13,1761	0,1475	3,9183	33,4987	18,3	39,3	57,7	42,3
durva homok	19,7756	5,8659	7,1732	0,2773	15,3371	0,1182	2,4996	42,2859	46,8	36,3	83,0	17,0
agyag	28,8265	1,5256	2,8271	0,0940	2,8283	0,4543	7,3739	34,4820	83,6	8,2	91,8	8,2
<b>Nagyhőrsök</b>												
<b>0-32 cm</b>												
eredeti talaj	2,4120	0,2784	2,1480	0,0691	1,4486	2,4898	10,0311	6,0085	40,1	24,1	64,3	35,7
durva homok	18,3809	0,5025	5,4607	0,1029	5,4482	1,3794	6,7361	29,2898	62,8	18,6	81,4	18,6
agyag	6,6524	0,4171	0,0000	0,0000	3,0797	1,6618	0,0000	9,7321	68,4	31,6	100,0	0,0
<b>32-60 cm</b>												
eredeti talaj	3,3343	0,6573	5,8435	0,0836	11,7371	1,0545	8,2912	20,9149	15,9	56,1	72,1	27,9
durva homok	20,3292	0,8063	3,7934	0,1617	1,9145	0,8597	4,2866	26,0371	78,1	7,4	85,4	14,6
agyag	15,3577	0,8983	4,4868	0,0493	10,0953	0,7716	14,0598	29,9398	51,3	33,7	85,0	15,0
<b>60-104 cm</b>												
eredeti talaj	21,5851	4,8462	10,0881	0,1169	0,0000	0,1430	5,9294	31,6732	68,1	0,0	68,1	31,9
durva homok	16,3862	1,3324	11,8942	0,1385	5,3505	0,5202	5,0047	33,6310	48,7	15,9	64,6	35,4
agyag	17,9158	0,9771	3,4647	0,1519	17,2339	0,7094	4,5632	38,6144	46,4	44,6	91,0	9,0
<b>104-140 cm</b>												
eredeti talaj	2,5758	1,9345	11,3057	0,1205	18,7110	0,3583	5,7523	32,5926	7,9	57,4	65,3	34,7
durva homok	14,0353	1,5909	17,4296	0,1932	10,3597	0,4357	3,5877	41,8246	33,6	24,8	58,3	41,7
agyag	12,0389	1,6109	11,4093	0,3955	14,0659	0,4303	1,7526	37,5140	32,1	37,5	69,6	30,4

## I. táblázat. Folytatás

Table I. Continuation

Mélység/frakció	g/100g	l/perc	g/100g	l/perc	g/100g	perc	perc	g/100g	%	%	%	A <sub>2</sub>
	A <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	Q	1 t <sub>1/2</sub>	2 t <sub>1/2</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub> +Q	A <sub>1</sub>	Q	A <sub>1</sub> +Q	A <sub>2</sub>
<b>Agyagossergény</b>												
eredeti talaj	1,4706	2,0575	0,7553	0,1187	0,0000	0,3369	5,8395	2,2259	66,1	0,0	66,1	33,9
durva homok	0,2006	0,9978	0,1989	0,1834	0,0028	0,6947	3,7794	0,4023	49,9	0,7	50,6	49,4
agyag	3,8184	2,8061	3,6571	0,1657	0,1068	0,2470	4,1831	7,5823	50,4	1,4	51,8	48,2
<b>Mosonmagyaróvár</b>												
eredeti talaj	6,7097	0,6559	12,8587	0,1366	10,8316	1,0568	5,0743	30,4000	22,1	35,6	57,7	42,3
durva homok	18,5338	1,0730	5,7164	0,1692	0,0000	0,6460	4,0966	24,2502	76,4	0,0	76,4	23,6
agyag	24,7197	1,2455	12,3882	0,1801	0,0000	0,5565	3,8487	37,1079	66,6	0,0	66,6	33,4
<b>Nagyszentjános</b>												
eredeti talaj	3,1652	0,7600	1,6820	0,0954	2,6137	0,9120	7,2657	7,4609	42,4	35,0	77,5	22,5
durva homok	2,0511	1,0241	1,7622	0,1247	0,0000	0,6768	5,5585	3,8133	53,8	0,0	53,8	46,2
agyag	11,8502	1,6811	2,8358	0,2274	0,0000	0,4123	3,0481	14,6860	80,7	0,0	80,7	19,3
<b>Orosháza</b>												
eredeti talaj	1,4451	2,4300	0,5483	0,1691	0,0663	0,2852	4,0990	2,0596	70,2	3,2	73,4	26,6
durva homok	0,9005	0,8845	0,2744	0,1879	0,0000	0,7837	3,6889	1,1748	76,6	0,0	76,6	23,4
agyag	3,0147	1,5883	2,0503	0,1802	0,0000	0,4364	3,8465	5,0649	59,5	0,0	59,5	40,5
<b>Mezőhegyes</b>												
eredeti talaj	2,5843	1,0886	2,6089	0,1368	0,8033	0,6367	5,0669	5,9965	43,1	13,4	56,5	43,5
durva homok	22,4974	1,7593	2,4481	0,0936	0,0000	0,3940	7,4054	24,9455	90,2	0,0	90,2	9,8
agyag	3,5573	2,0367	2,0314	0,2196	0,1179	0,3403	3,1564	5,7066	62,3	2,1	64,4	35,6
<b>Új-Szeged</b>												
eredeti talaj	2,4048	2,1628	0,8054	0,0940	0,0000	0,3205	7,3739	3,2102	74,9	0,0	74,9	25,1
durva homok	6,2199	1,5327	0,0000	0,0000	0,0000	0,4522	0,0000	6,2199	100,0	0,0	100,0	0,0
agyag	2,8781	1,7713	0,0000	0,0000	0,0000	0,3913	0,0000	2,8781	100,0	0,0	100,0	0,0
<b>Szeged-Óthalom</b>												
eredeti talaj	4,0997	1,9952	2,1082	0,0940	0,2467	0,3474	7,3739	6,4546	63,5	3,8	67,3	32,7
durva homok	9,2935	0,9199	0,0000	0,0000	0,8399	0,7535	0,0000	10,1334	91,7	8,3	100,0	0,0
agyag	11,4173	0,7016	0,0000	0,0000	0,0000	0,9880	0,0000	11,4173	100,0	0,0	100,0	0,0
<b>Iregszemcse</b>												
eredeti talaj	7,3335	0,1780	0,0000	0,0000	1,8459	3,8941	0,0000	9,1794	79,9	20,1	100,0	0,0
durva homok	32,1834	0,7965	1,2219	0,0823	0,0000	0,8702	8,4222	33,4053	96,3	0,0	96,3	3,7
agyag	9,4302	0,4711	0,0000	0,0000	0,0000	1,4713	0,0000	9,5430	100,0	0,0	100,0	0,0
<b>Kecskemét</b>												
<b>0-20 cm</b>												
eredeti talaj	6,5003	2,5612	5,7982	0,1536	1,0606	0,2706	4,5127	13,3592	48,7	7,9	56,6	43,4
durva homok	5,7673	5,1076	2,5643	0,1332	0,0000	0,1357	5,2038	8,3316	69,2	0,0	69,2	30,8
agyag	17,3621	1,2759	0,0000	0,0000	0,0000	0,5433	0,0000	17,3621	100,0	0,0	100,0	0,0
<b>Nagyhőrsők</b>												
eredeti talaj	0,5468	1,9604	0,0000	0,0000	0,2597	0,3536	0,0000	0,8064	67,8	32,2	100,0	0,0
durva homok	4,9504	1,3742	5,5361	0,3044	0,6187	0,5044	2,2771	11,1052	44,6	5,6	50,1	49,9
agyag	4,5705	1,8532	0,0000	0,0000	0,0000	0,4179	0,0000	4,5705	100,0	0,0	100,0	0,0
<b>Órbottán</b>												
eredeti talaj	1,7396	2,1721	1,7144	0,1436	0,4327	0,3191	4,8269	3,8868	44,8	11,1	55,9	44,1
durva homok	1,1085	1,7125	1,0326	0,1607	0,2265	0,4048	4,3133	2,3676	46,8	9,6	56,4	43,6
agyag	8,9347	2,0290	0,0000	0,0000	0,0000	0,3416	0,0000	8,9347	100,0	0,0	100,0	100,0
<b>Csávoly</b>												
eredeti talaj	1,6333	1,6198	2,0129	0,1030	0,2465	0,4279	6,7296	3,8926	42,0	6,3	48,3	51,7
durva homok	4,0913	0,5441	0,8086	0,1277	0,0000	1,2739	5,4279	4,8999	83,5	0,0	83,5	16,5
agyag	3,5436	3,0570	1,5217	0,6884	0,0000	0,2267	1,0069	5,0653	70,0	0,0	70,0	30,0
<b>Ózsákpusztá</b>												
eredeti talaj	6,0890	1,4421	8,6733	0,2465	0,3649	0,4807	2,8124	15,1272	40,3	2,4	42,7	57,3
durva homok	11,9900	1,6767	8,6453	0,3141	0,0000	0,4134	2,2067	20,6353	58,1	0,0	58,1	41,9
agyag	7,3493	0,7676	0,0000	0,0000	0,0000	0,9030	0,0000	7,4485	100,0	0,0	100,0	0,0

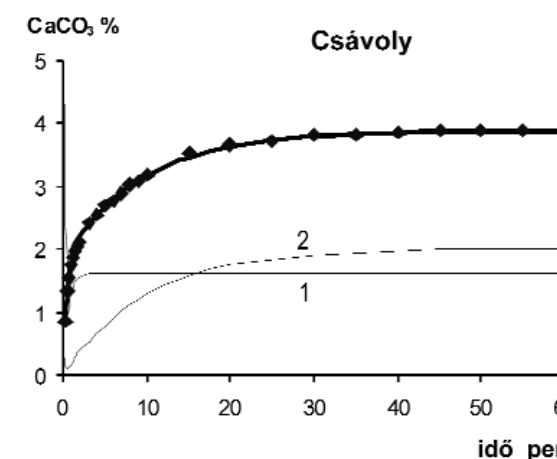
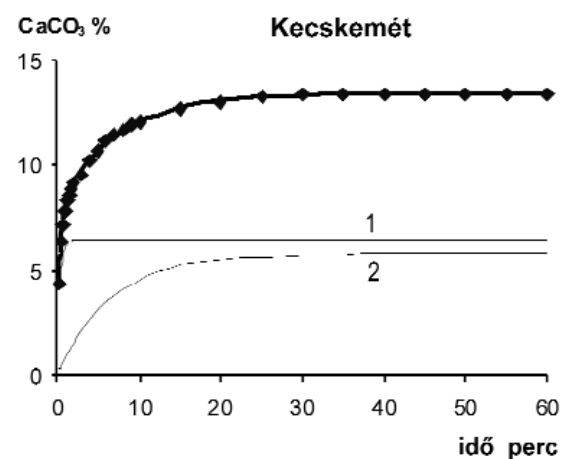
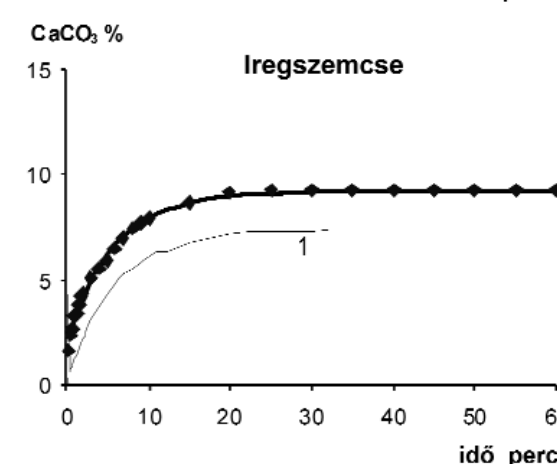
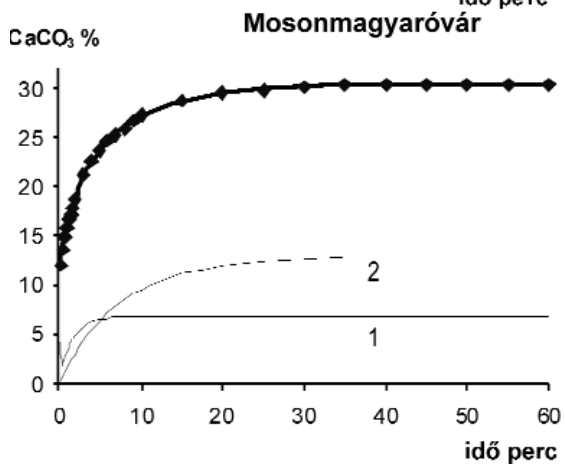
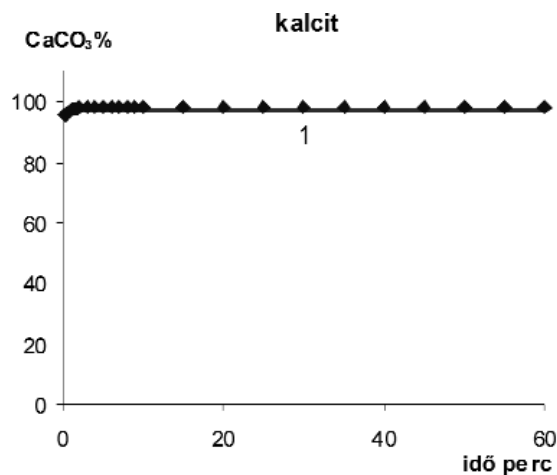
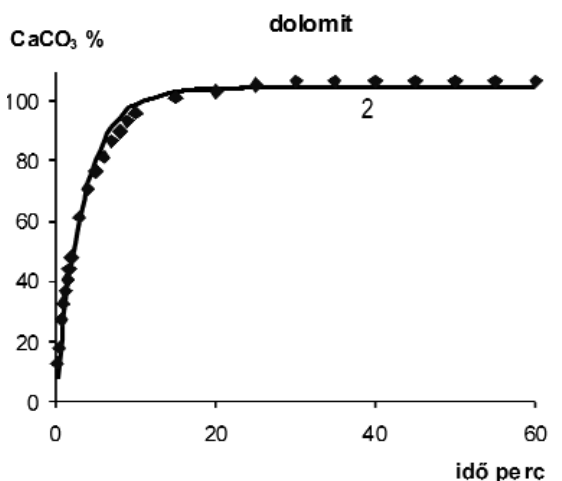
rekkel kiegészítve, ahol a dolomit esetében  $k = 0,2923$ ,  $t_{1/2} = 2,3713$  perc, a kalcit esetében  $k = 14,1032$ ,  $t_{1/2} = 0,0491$ .

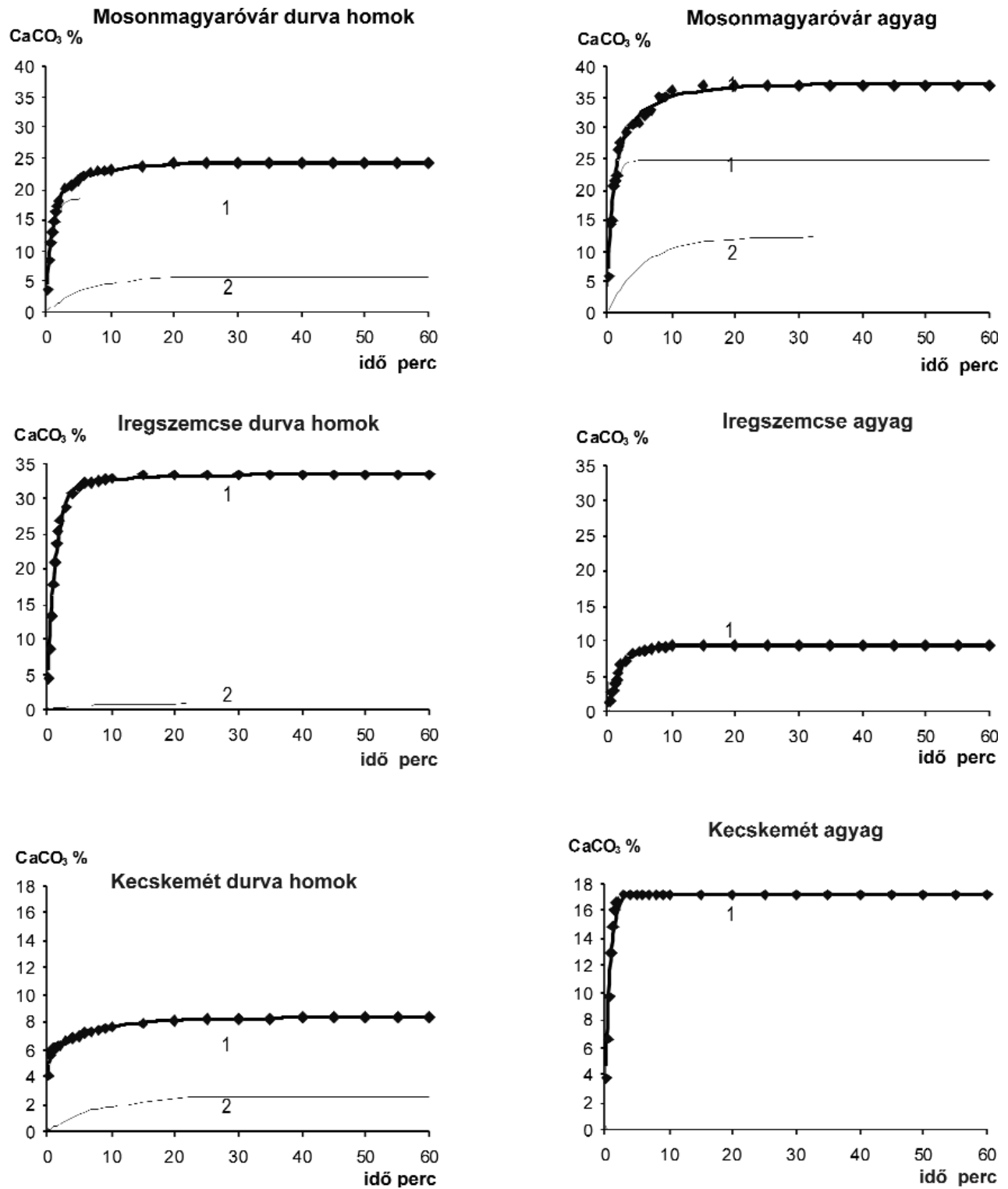
Feltételezésünk szerint a nem frakcionált talaj karbonátoldódási kinetikája a benne lévő mechanikai frakciók mennyiségének, többek között a homok/anyag arányának és az egyes karbonátásvány típusoknak az eredője. Tekintettel arra, hogy itt is megtörtént az adatok számítógépes elemzése és ábrázolása — jól elkülöníthető, esetleg nem jól különíthető el — a gyors és lassú oldódási folyamat.

A sebességi állandók értékei általában jól elkülönítik a gyors és lassú folyamatokat. Gyors folyamatnak tekintettük

azt, amelynek nagyobb volt a sebességi állandója. Általában értéke 1,0 körüli, de vannak 2 feletti, és 1 alatti értékek is. A lassú folyamat sebességi állandója általában egy nagyságrenddel kisebb, 0,1 körüli érték. A 0,01 körüli  $k$  értékek már olyan lassú folyamatot fednek, hogy a mérési tartományban nincs számottevő maximum értékük, ezért a folyamat maximumát 0-nak tekintjük.

Néha a két folyamat sebességi állandója egy nagyságrendbe esik, ilyenkor nagyon kis különbség van a gyors és lassú folyamat sebessége között, és célszerűbb egy folyamattal leírni a reakciót. A gyors folyamat felezési ideje a





**1. ábra.** A kalcit, dolomit, valamint a talajminták és ezek durva homok és agyagfrakciójában lévő karbonátok oldódási kinetikája, a gyors és lassú folyamatok elkülönítésével. 1 = gyors folyamat, 2 = lassú folyamat

**Figure 1.** Dissolution kinetics of calcite, dolomite, soil samples and their coarse sand and clay fractions, respectively. Separation of fast and slow processes. 1 = fast process, 2 = slow process

vizsgált minták zömében 1 perc alatt van. A lassú folyamat felezési ideje 2-7 perc között van. Gyors oldódási folyamatnak tekintjük tehát mind a Q, mind az  $A_1$  folyamat során képződött  $\text{CO}_2$ -t, ezért a Q+ $A_1$  értékeket is kiszámoltuk. A

gyors folyamat során a kalcit jellegű karbonátásványok oldódását feltételezzük, míg a lassú folyamat a dolomit jellegű karbonátásványok oldódását jelentheti. RISCHÁK & LEKNER (1981) gondolatait folytatva elképzelhető, hogy a

0,9-0,2 közés  $k$  sebességi állandó mögötti folyamatokban viszont egyre nagyobb lesz a kalcitásvány deformációja, a Mg beépülése és oldódási sebessége így inkább közelít a dolomitéhez.

A Q, vagyis a nagyon gyors folyamat során felszabaduló CO<sub>2</sub>-nek megfelelő CO<sub>3</sub> mennyiség általában 0, vagy ahhoz közel álló érték. Ez azt jelenti, hogy ez a folyamat igazán nem különíthető el A<sub>1</sub>-től, vagyis a szintén gyorsnak nevezett folyamattól. Egy-két esetben, így a mosonmagyaróvári talajnál azonban értéke jelentősebb is lehet (10,8 g/100g). Tekintettel arra, hogy az első mérési pont 15 másodpercnél volt, ami közel van az A<sub>1</sub> folyamat felezési idejéhez, ezért a továbbiakban a Q-val és A<sub>1</sub>-el jelzett folyamatokat együtt tekintjük gyors folyamatnak.

A 20 lehetséges eset közül 14 esetben az agyagfrakcióban volt egyértelműen nagyobb az A<sub>1</sub> + Q érték — tehát a gyors folyamat. A lassú folyamat A<sub>2</sub> értéke pedig egyértelműen 13 esetben volt nagyobb a durva homokfrakcióban. Ez a megoszlás, bár nem annyira határozottan, de feltételezésünk szerint alakult, vagyis a kisebb részeket tartalmazó agyagfrakciókban lévő karbonátrészecskék gyorsabban oldódnak fel, mint a durva homok méretűek (1. ábra).

A **keszthelyi** löszön képződött **talaj szelvényében** (barnaföld) a karbonáttartalmat 4 genetikai szintben határoztunk meg. A 0-25 cm-es talajrétegben 4,3% karbonát volt. A frakciók közül a durva homokban volt a legnagyobb karbonát mennyiség, 10,1%. A durva homokfrakcióban a karbonát legnagyobb része a lassú folyamat során oldódott. Az agyagfrakcióban pedig a karbonáttartalom 74,1%-a oldódott a gyors folyamat során. Az egész talajszelvényben általában számottevő mennyiségű nagyon gyors oldódású karbonát (Q) is jelen volt. A 25-45 cm-es talajréteg 11,7% karbonátot tartalmazott. A durva homok frakcióban közel egyenlő volt a lassú és gyors folyamatok aránya. Az agyagfrakcióban viszont a gyors folyamatok domináltak. A 45-64 cm-es talajrétegben (36,2% karbonát) az előzőhöz hasonló egyezést tapasztaltunk, úgymint a legalsó 64-115 cm-es talajrétegben (33,4% karbonát), vagyis a gyors folyamat az agyagfrakcióban dominált, de aránya a durva homok frakcióban is nagy volt.

A **nagyhőrsöki** löszön képződött **talaj szelvényében** (mészlepedékes csernozjom) a karbonáttartalmat 4 genetikai szintben határoztuk meg. A 0-32 cm-es réteg 6,0% karbonátot tartalmazott. A gyors folyamatok mind a durva homok, mind az agyagfrakcióban domináltak. A 32-60 cm-es szintben (20,9% karbonát) mind az agyag, mind a durva homok frakcióban a gyors folyamatok domináltak. Lassú folyamat minden genetikai szint, mindkét frakciójában előfordult, csupán a legfelső talajréteg agyagfrakciójában nem. Mindkét alsó genetikai réteg (60-104 és 104-140 cm) mindkét frakciójában a gyors folyamatok domináltak, de lefelé haladva az egész szelvényben fokozatosan nőtt a lassú folyamat aránya a durva homokfrakcióban.

Szemben a keszthelyi szelvényvel, ahol a lassú folyamat aránya folyamatosan csökkent a szelvényben lefelé haladva, a durva homok frakcióban. Ezzel ellentétben a nagyhőrsöki talajszelvényben az agyagfrakcióban lévő gyors

folyamatok aránya fentről lefelé haladva fokozatosan növekedett. A keszthelyi talaj mindkét frakciójában lévő karbonáteloszlás a lefelé irányuló vízmozgás kilügző hatásával magyarázható, ami az erdőtalajokban jellemző folyamat. A nagyhőrsöki talajban viszont — amely csernozjom talaj — a fluktuáló irányú vízmozgás a jellemző, más tendencia mutatkozik. A durva homok frakcióban lévő gyors oldódású karbonátok a B, felhalmozódási szintben mutatják a legnagyobb értéket.

A „talajbank” talajai közül a Rába öntésen képződött **agyagosszergényi** (réti talaj) minta 2,2% karbonátot, az agyagfrakciója a hibahatárnál kisebb mennyiségű nagyon gyors oldódású karbonátot (Q = 0,1) tartalmaz. A karbonátok (mind gyors, mind lassú oldódású) az agyagfrakcióban dúsultak fel, jól elkülönülve gyors és lassú folyamatra.

A **mosonmagyaróvári** (öntés talaj) minta nagy mennyiségű karbonátot tartalmaz mind a durva homok (24%), mind az agyagfrakcióban (37%). Egyik frakció sem tartalmaz nagyon gyors oldódású karbonátot (Q = 0). A lassú és gyors folyamatok jól elkülönülnek és mennyiségük egyaránt jelentős (1. ábra).

A Duna-teraszon elhelyezkedő **nagyszentjánosi** (réti csernozjom) minta karbonáttartalma jóval kisebb (7%), nagyon gyors folyamatot egyik vizsgált frakció sem tartalmaz. A legtöbb karbonát az agyagfrakcióban van. (14,2%). A gyors és lassú folyamatok jól elkülönülnek egymástól.

Az **orosházi** (mélyben szolonyeces csernozjom) minta 2%-ban tartalmaz karbonátot. A karbonát legnagyobb mennyiségben az agyagfrakcióban van (5%). Nagyon gyors oldódású karbonátot egyik vizsgált frakció sem tartalmaz. Az agyag frakcióban jól elkülönül egymástól a gyors és lassú folyamat, ellenben a durva homok frakció ún. gyors folyamatának a sebességi állandója meglehetősen kicsi ( $k_1 = 0,8845$ ) és A<sub>1</sub> értéke is kicsi (0,9005).

A **mezőhegyesi** (alföldi csernozjom) minta 6% karbonátot tartalmaz. A nagyon kis mennyiségben jelen lévő durva homok frakcióban jelentősen feldúsul a karbonáttartalom (25%). Nagyon gyors oldódású karbonátot csupán az agyagfrakció tartalmaz 0,1 g/100 g mennyiségben. A gyors folyamat is a durva homok frakcióban a legnagyobb, közel 25%. A gyors és lassú folyamatok jól elkülönülnek a durva homok és agyagfrakciókban.

A Tisza öntés talajú **új-szegedi** (öntéstalaj) mintában csupán 3%-nyi a karbonáttartalom. Sem nagyon gyors, sem lassú folyamat nincs a durva homok és agyagfrakciókban, az előbbi folyamat a nem frakcionált mintában is hiányzik. A durva homok frakció tartalmazza a nagyobb mennyiségű gyors oldódású karbonátot (6%).

A **szeged-öthalmi** (alföldi csernozjom) minta 6,5% karbonátot tartalmaz. Közel azonos koncentrációban van karbonát a durva homok és az agyagfrakcióban. Kis mennyiségű nagyon gyors oldódású karbonát van a durva homok frakcióban (0,8%). A karbonáttartalom mindkét esetben a gyors folyamattal oldódik, a durva homok esetében valamivel gyorsabb a folyamat ( $k_1 = 0,9199$ , illetve 0,7016). Lassú folyamat egyik frakcióban sincs.

A löszön képződött **iregszemcsei** (mészlepedékes csernozjom) minta 9% karbonátot tartalmaz, ami a durva homok frakcióban dúsul fel (32%). Nagyon gyors folyamatot egyik frakció sem tartalmaz. A durva homok frakcióban van nagy mennyiségű gyors és kis mennyiségű lassú folyamat, ahol a gyors folyamat sem olyan gyors ( $k_1 = 0,7965$ ). Az agyag frakcióban lévő karbonát oldódási sebessége olyan lassú, hogy az inkább lassú folyamatnak tekinthető ( $k_1 = 0,4711$ ). A csávolyi mellett ez az egyik olyan „talajbank” talaj, ahol az oldódás sebessége nem annyira kalcit, inkább deformált kristályrácsú kalcit jelenlétére utal.

A Duna–Tisza közti **kecskeméti** (humuszos homoktalaj) minta 13% karbonátot tartalmaz. Az agyagfrakció 17%, a durva homok frakció 8% karbonátot tartalmaz. A durva homok frakciónál egy gyors és egy lassú folyamat is működik, nagyon gyors folyamat nincs. Az agyagfrakcióban lévő karbonát gyors folyamattal oldódik, lassú és nagyon gyors folyamat nincs (1. ábra).

A löszön képződött **nagyhörösöki** (mészlepedékes csernozjom) minta alig 1% karbonátot tartalmaz. A durva homok frakcióban kétszer annyi karbonát van, mint az agyag frakcióban. Itt mind a gyors, mind a lassú reakció során 5-5% karbonát oldódik. Nagyon gyors folyamat elenyészően kicsi (0,6%) a durva homok frakcióban. Az agyagfrakció karbonát-tartalma csupán egy gyors folyamat során oldódik.

Az **őrbottyáni** (humuszos homoktalaj) minta 4% karbonátot tartalmaz. A durva homok frakcióban mind a három oldódási folyamat működik (nagyon gyors 0,2%, gyors 1,1%, lassú 1,0%). Az agyagfrakciónak nagyobb a karbonáttartalma (9%). A frakció karbonáttartalma egy gyors folyamat során oldódik.

A bácskai löszháton lévő **csávolyi** (mészlepedékes csernozjom) minta közel 4% karbonátot tartalmaz. A durva homok és az agyagfrakció közel azonos mennyiségben tartalmaz karbonátot (5-5%). Nagyon gyors oldódás egyik frakcióban sincs, de mindkettőben egy lassú és egy gyors folyamat során oldódik a karbonát. A durva homok frakcióban lévő gyors folyamat azonban inkább szintén lassúnak tekinthető ( $k_1 = 0,5441$ ). Az agyagfrakciónál lévő lassú folyamat viszont inkább gyorsnak ( $k_2 = 0,6884$ ) tekinthető (1. ábra).

A Duna öntésen lévő **ózsákpusztai** (öntéstalaj) minta 15% karbonátot tartalmaz. A durva homokban nagyobb a karbonátkoncentráció (21%), mint az agyagfrakcióban (7%). Nagyon gyors karbonátoldódási folyamat egyik frakcióban sincs. A durva homok frakció karbonáttartalmának oldódása gyors és lassú folyamattal megy végbe. Az agyagfrakcióból egy folyamattal oldódik ki a karbonát, melynek sebességi állandója 0,7676.

A nem frakcionált talajok sósavas kivonatából meghatározott Ca- és Mg-tartalmat korreláltuk a gyors és lassabb folyamat során oldódott karbonát mennyiségével. Várározásainknak megfelelően a gyors folyamatok ( $A_1 + Q$ ) az oldat Ca-tartalmával ( $R^2 = 0,9485$ ), a lassú folyamat ( $A_2$ ) pedig az oldat Mg-tartalmával ( $R^2 = 0,9124$ ) volt nagyon szoros összefüggésben. Ez további bizonyíték volt arra,

hogy a gyors folyamatok során kalcit, a lassú folyamat során dolomitszerű karbonátok oldódásával kell számolni.

## Következtetések

A talajok, illetve a talajok durva homok és agyagfrakciójában lévő karbonátok oldódási kinetikájának leírására első közelítésben a kéttagú kinetikai elsőrendű reakcióegyenletet illesztettük kiegészítve egy legelső, nagyon gyors folyamattal (Q), amely az első mérési időpontig (15 sec) lezajlik. Az első folyamatot gyorsnak, a második folyamatot lassúnak tekintettük. Az első folyamat sebességi állandója  $k_1$  1,0 l/perc körüli érték, mely a lassú folyamattal egy nagyságrenddel kisebb (0,1-0,2 l/perc). Megvizsgálva a kalcit- és dolomitkristályok oldódási kinetikáját, a kalcit egy nagyon gyors és egy gyors folyamat során oldódik, ahol a sebességi állandó értéke  $k = 1,3617$ . A dolomit ezzel szemben egy ún. lassú folyamat során oldódik fel, melynek sebességi állandója  $k = 0,2923$ .

Természetesen azokban az esetekben, ha a talajok esetében nem volt lassú folyamat, vagy annak sebességi állandója 0,01 nagyságrendű volt, akkor ezt a folyamatot 0-nak tekintettük, hiszen a mérési tartományban érdemi oldódás ezen folyamattal nem történt.

A másik oldódási sebességet jelző paraméter a folyamat felezési ideje  $t_{1/2}$ . A ténylegesen gyorsnak tekinthető folyamatok esetében ennek értéke általában 1 perc alatt van, míg az ún. lassú folyamatok esetében 2-7 perc között van. Arra vonatkozóan, hogy a finomabb eloszlású agyagfrakciókban vagy a durva homok frakcióban lévő karbonátok oldódnak-e gyorsabban, megállapítottuk, hogy az eddigi ismeretekkel egyezően a kisebb karbonát részecskék gyorsabb folyamatok során oldódnak fel — az esetek többségében. Sokkal nehezebb arra választ adni, hogy milyen karbonátvegyületek oldódnak az egyes frakciókhoz és oldódási sebességéhez kapcsolódóan. Az adatok számítógépes elemzése ugyanis nagyon ritkán mutatott egyértelmű képet, ami feltehetően a tényleges helyzetre utal. Ritkán fordult ugyanis elő, hogy csak gyors vagy csak lassú folyamatokkal oldódtak volna a karbonátok a talajokban. Az esetek zömében mindkét folyamat típus előfordult, ami azt jelzi, hogy mind a kalcitszerű, mind a dolomitszerű karbonátok jelen vannak a talajokban. A sebességi állandók 1,0-0,3 közé eső része pedig átmenetet képez a kalcit és dolomit között. Nyilván, amely  $k$  érték közelebb esik a 0,3 értékhez, ott a dolomit jelleg dominál, amely pedig 1,0-hez esik közelebb, ott a kalcit jelleg dominál. 1,0-nél jóval nagyobb sebességi állandó, illetve jelentős arányú Q érték (nagyon gyors folyamat) a kalcitnál is jobban oldódó alkálifém karbonátok jelenlétére is utalhat. Olyan eset is előfordult, hogy a kiszámított két sebességi állandó értéke 1,0 és 0,3 közé esett és meglehetősen hasonló volt.

Megerősíti az eddigieket, hogy a legtöbb talajban különböző oldékonyságú karbonátok fordulnak elő, amelyek legtöbbször kalcitjellegűek, de nagyon sok esetben oldódásuk a dolomitéhoz hasonló, sokszor viszont az oldódás



kinetikája a két ásvány közötti oldódási sebességet mutat.

Ha összevetjük a nem frakcionált minta sósavas oldatában mért Ca-, illetve Mg-koncentrációt a gyors folyamatokkal oldódott karbonát mennyiséggel, akkor a  $\text{Ca } R^2 = 0,9485$ , a  $\text{Mg } R^2 = 0,6610$  összefüggésben vannak egymással.

Ha a lassú folyamatot nézzük, akkor a  $\text{Ca } R^2 = 0,81353$ , a  $\text{Mg } R^2 = 0,9124$  összefüggést mutat, vagyis a gyors folyamatok esetében a Ca-dominancia míg a lassú folyamatoknál a Mg-dominancia érvényesül, de a másik elemmel is minden esetben szoros összefüggés van.

Végző következtetésként megállapíthatjuk, hogy a  $\text{CO}_2$  képződés alapján számított karbonátoldódás számítógépes

elemzés segítségével kinetikailag elsőrendű reakcióegyenlettel leírható. A számítógépes elemzés az oldódás során képződő  $\text{CO}_2$  mennyiségből több folyamatra képes bontani az oldódás folyamatát. Talajok esetében megállapítható, hogy általában az agyagfrakciókban lévő karbonátok gyorsabban oldódnak, mint a durva homok frakcióban lévők. A gyors oldódású folyamatok kalcithoz, illetve kalcit jellegű ásványokhoz köthetők, míg a lassú oldódású folyamatok dolomithez, illetve dolomit jellegű ásványokhoz.

A kidolgozott analitikai és számítástechnikai módszerek lehetőséget nyújtanak a hazai talajtani és geológiai kutatások klasszikus problémájának, a „mész tartalom aktivitásának” pontosabb meghatározására.

### Irodalom — References

- BUZÁS I. (szerk.) 1993: Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv, 1-2. — INDA 4231 Kiadó Budapest, 1. kötet 357 p., 2. kötet 343 p.
- ECONOMU, D., EOMIRIDIS, N. P. & VLESSIDIS, A. G. 1996: Dissolution kinetics of  $\text{CaCO}_3$  in powder form and influence of particle size and pre-treatment on the course of dissolution. — *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 465–474.
- EVANGELOS, V. P., WHITTING, L. D. & TANJI, K. K. 1984: An automated manometric method for quantitative determination of calcite and dolomite. — *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **48**, 1236–1239.
- FÜLEKY, Gy. 1987: Potassium supply in typical soils of Hungary. — *Bulletin of the Univ. of Agric. Sci. Gödöllő* **1**, 113–119.
- GEHLEN, M., BASSINOT, F. C., CHON, L. & McCORKLE, P. 2005: Reassessing the dissolution of marine carbonates. Part II.: reactions kinetics. — *Deep-Sea, Res. I.* **52/8**, 1431–1476.
- HETÉNYI, M. & VARSÁNYI, I. 1975: Rapid determination of calcite and dolomite for routine analysis by gasometer. — *Acta Mineralogica–Petrographica, Szeged* **22/1**, 165–170.
- MOLNÁR, E. 1973: Possibilities of carbonate content determination of sedimentary rocks. — *Acta Mineralogica–Petrographica, Szeged* **XXI/1**, 259–267.
- RISCHÁK G. & LEKNER M. 1981: Kalcit- és dolomit-tartalom kémiai módszerekkel való meghatározásának kritikai elemzése. — *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1979. évről*, 525–538.
- SKINNER, S. J. M., HALSTEAD, R. L. & BRYDON, J. E. 1959: Quantitative manometric determination of calcite and dolomite in soils and limestones. — *Can. J. Soil Sci.* **39**, 197–204.
- SKINNER, S. I. M. & HALSTEAD, R. L. 1958: Note on rapid method for determination of carbonates in soils. — *Can. J. Soil. Sci.* **38**, 187–188.
- TURNER, R. C. 1959: An investigation of intercept method for determining the proportion of dolomite and calcite in mixtures of the two I. — *Can. J. Soil Sci.* **40**, 219–231.
- TURNER, R. C. & SKINNER, S. I. M. 1959: An investigation of the intercept method for determining the proportion of dolomite and calcite in mixtures of the two. II. — *Can. J. Soil. Sci.* **40**, 232–241.
- Kézirat beérkezett: 2009. 01. 08.