

SZENT ISTVÁN EGYETEM
MEZŐGAZDASÁG- és KÖRNYEZETTUDOMÁNYI
KAR
Környezettudományi Intézet

Geokémiai körfolyamatok
Környezetmérnök MSc hallgatók részére

Összeállította:

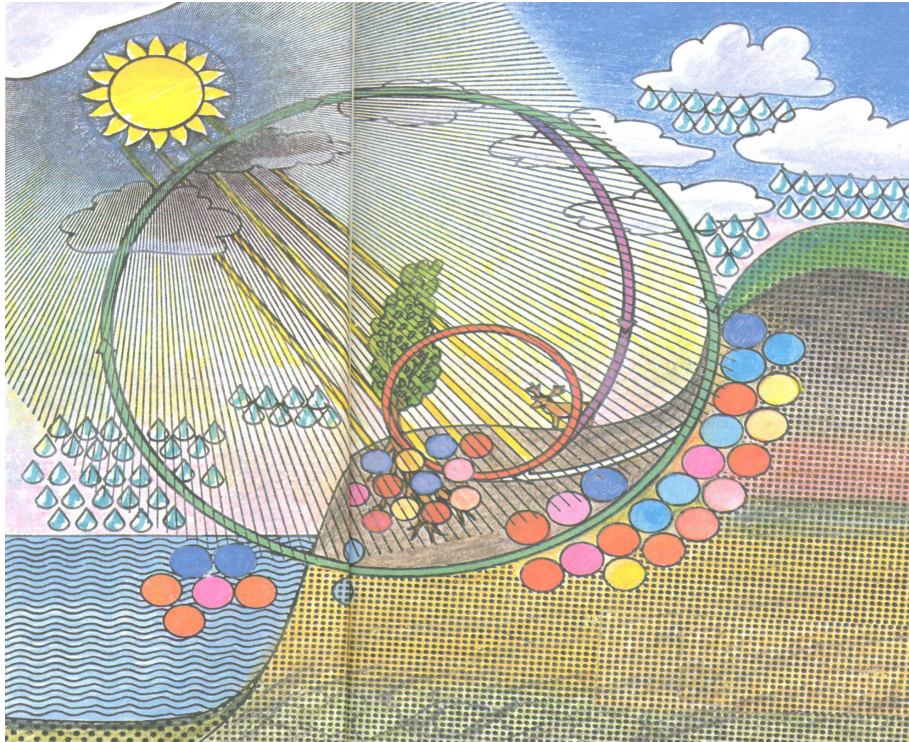
Dr. Füleky György
egyetemi tanár, intézetigazgató

Gödöllő
2009.

Tartalomjegyzék

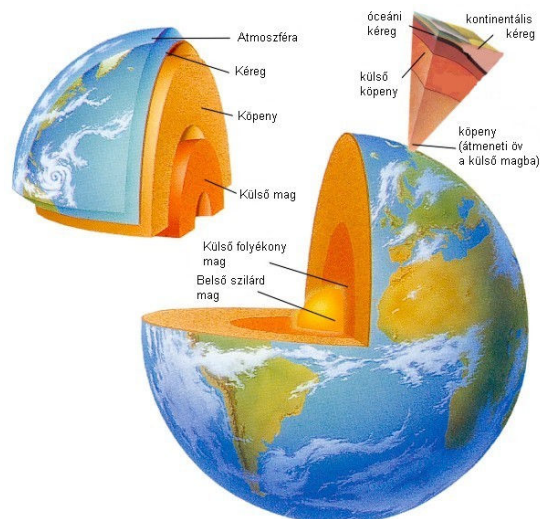
A Föld szerkezete.....	3
Az elemek és magfajták gyakorisági szabályai	6
Az elemek geokémiai csoportosítása	11
Oxigén körforgalom.....	20
Hidrogén körforgalom	23
Vas körforgalom	25
Vas a talajban.....	29
Alumínium körforgalom	31
Szilícium körforgalom	33
Szén körforgalom.....	35
A talaj szervesanyaga.....	40
Nitrogén körforgalom	47
Nitrogén a talajban	51
Kén körforgalom.....	57
Foszfor a talajban	67
Kálium körforgalom.....	71
Kálium a talajban	73
Kalcium körforgalom.....	76
Magnézium körforgalom	77
Mikroelemek körforgalma	78
Vízkészlet.....	85
A hidrológiai körfolyamat.....	89
Irodalom.....	100
Függelék.....	101

Az elemek nagy és kis körforgalma



A Föld szerkezete

Mai ismereteink szerint a Föld fejlődése során a következő rétegek alakultak ki: földkéreg, földköpeny és földmag



A Föld szerkezetére vonatkozó ismereteink főleg a meteoritok és a földrengés-hullámok vizsgálatán alapulnak. A földrengés-hullámok sebessége nem változik folyamatosan. A sebesség ugrásszerű változásai alapján több törési felület mutatható ki. A kontinensek alatt **10-25 km** mélységben lévő ún. Conrad-féle törési felületig számítanak a **gránitos összetételű**

savanyú, innen a 30-50 km mélységben következő ún. Mohorovičić-felületig a **gabbroid jellegű bázisosabb kéreggel**, a 2900 km mélységben lévő ún. Wiechert-Gutenberg-felületig a **köpennyel** és ezen belül a középpontig az ún. **Földmaggal**. Ezek összetételét, illetve sajátosságait különféle elméletek magyarázzák. A legelterjedtebb felfogás szerint a köpeny ultrabázisos (kb. 45 % SiO_2 tartalmú), tehát peridotitos összetételű, mint a szilikát meteoritok többsége, míg a mag vasnikkel összetételű, kb. mint a meteorvas.

A köpeny a rövid ideig tartó behatásokkal szemben szilárdként viselkedik. Vannak kevésbé és másodrendű törésfelületek is, mégpedig 413 és 984 a kb 5000 km mélységben. Feltételezték, hogy a 413 és 984 km mélység közt az olivin fokozatosan egy nagy nyomású polimorf módosulatba megy át, melyre a MgGeO_4 kétféle polimorf módosulatából következhetnek. A kb. 5000 km mélységben lévő felületen a folyékony vasmag átmegy szilárd vasmagba. A vasmag többi részének folyékony jellegére azért következtetnek, mert a haránt hullámok 2900 km-en túl nem terjednek, ami legegyszerűbben folyadék-sajátságként értelmezhető.

Ami a Föld belsejének hőmérsékletét illeti, arra eleinte főképpen a geotermikus grádiensek különböző szempontok szerint módosított extrapolálásából és a Föld belsejének sűrűségéből következtek. Minthogy a hőmérséklet növekedése a sűrűséget csökkenti, a Föld belsejének sűrűségéből számítva hőmérséklete sem lehet nagyobb 8000 $^{\circ}\text{C}$ -nál. A valószínű maximális hőmérséklet azonban ennél sokkal kisebb, a régebbi megfontolások szerint 3000-4000 $^{\circ}\text{C}$, az újabbak szerint csak 1500-2500 $^{\circ}\text{C}$.

A Föld belsejének 2000 $^{\circ}\text{C}$ körüli hőmérséklete abból következik, hogy a Föld belsejében feltételezhető több millió atmoszféra nyomáson jelentkező sűrűségnek megfelelő hővezető-képesség is igen nagy, ez pedig kizárja a hőmérséklet további jelentékeny emelkedésének lehetőségét. A Föld szerkezetére vonatkozó mai feltevéseket két főcsoportba oszthatjuk. Az egyik a Föld belsejében vasmagot tételez fel, a másik szerint legbelül szoláris anyag, vagy szilikátos földkéreghez közelálló anyag van.

Goldschmidt és Tammann modellje szerint belül a 2900 km mélységű földrengési határfelület alatt vasnikkel mag, felette 1700 km vastagságú, főleg oxidokból és szulfidokból álló öv és kívül kb. 1200 km vastag szilikátos összetételű földkéreg van, legfelül helyenként a szial-os (Si + Al-ra utalás) kontinentális táblákkal. Ez a felfogás a Földet vaskohászati olvadékokhoz hasonlítja, amelyben alul a színes vas, középen a kéneskő, felül a szilikátos salak különül el. Ily módon a Föld három öve a meteoritok fémes, szulfidos és szilikátos fázisainak felel meg. E felfogás szerint a meteoritok a Föld légkörében áthaladva kiegészültek, ezért bennük az eredeténél kevesebb kén, ill. szulfid-ásvány van.

Minthogy a kohászati tapasztalat szerint a kéneskő öv felett a szilikátos salaknak is kénben gazdagabbnak kell lennie a földkéregnél, ezért újabban a szulfid szerepét a Földben jóval kisebbnek tekintik.

A feltevések másik főcsoportja a vasnikkel mag szerepét túlbecsültnek minősíti. Abból a megfontolásból indul ki, hogy az eddigi becslések a vasmeteoritok mennyiségi arányát ezek feltűnő volta következtében a szilikát-meteoritokéval szemben túlértékelték.

Lodocsnyikov már 1939-ben kétségbe vonta a kémiaiag élesen elkülönült földövek létezését. Utalt arra, hogy a sűrűség és szilárdság hirtelen változásai az anyag halmazállapot-változásaival, tisztán fizikailag magyarázhatók.

Lodocsnyikov felfogásához hasonlóan később Ramsey is olyan földszerkezeti modellt tételezett fel, amelyben a Föld összetétele egészen a középpontjáig kémiaiag kb. azonos, vagyis uralkodóan vas-magnéziumszilikátos jellegű. A 2900 km mélységben levő nagy határfelület szerinte az atomok elektronszerkezetének a nagy nyomás következtében történő hirtelen megváltozásából és az ezzel kapcsolatos sűrűség-növekedésből jön létre.

Kérdés azonban, hogy a földi vasmag éles és mindenütt azonos határral különül-e el a szilikátban gazdagabb buroktól, vagy abba fokozatosan megy-e át. A kőzetek földkéregbeli

elkülönülése, valamint a meteoritokban a szilikátos vasanyag éles elkülönülése inkább éles határfelületre mutat. Viszont az elemek vándorlásának lehetősége a két réteg közt diffúziós egyensúlyra törekvés kifejlődését, inkább fokozatos átmenetet valószínűsít. Nehezen képzelhető el, hogy e nagy mélységben bármily migráció oly tökéletes lenne, hogy egyetlen éles, ismétlődések nélküli határfelület kifejlődhetne úgy, hogy az mindenütt pontosan ugyanazon magasságig (2900 km) érjen.

A Lodocnyikov-Ramsey-féle elmélet az anyag nagy nyomás alatti összeroppanásban, fémes állapotba átmenetelében talált kielégítő magyarázatot az éles, nagy 2900 km mélységbeli törésfelületre. De ebből az egész Föld belsejének állandó összetételére következtetett, és így egyrészt megoldatlanul hagyta a vasmeteoritok kérdését, másrészt nem juthatott el a Föld átlagos 5,5-ös fajsúlyáig.

Ez idő szerint tehát mindkét elméletre: a vasmag feltevésre és az anyag elektronszerkezeti összeroppanásának elképzelésére is szükség van. Feltehető, hogy az éles földrengési határfelületet az elektronszerkezet bizonyos mérvű fizikai összeroppanása eredményezi, de ezt a fizikai változást a kémiai összetételnek valószínűleg fokozatos megváltozása a fémvas ötvözet túlsúlyba jutása a mélyben elősegíti. A vasmag sziderofil főelemei ugyanis a többi elemmel szemben, mint látni fogjuk, különösen alkalmasak egy ilyen elektronszerkezeti változásra.

Mindezek alapján nem látjuk indokoltnak, hogy a nagytömegű földi vasmag jól kidolgozott feltevését elvessük, és így azt a tudomány elfogadható korszerű tételének tekintjük. Emellett azonban több okunk van feltételezni, hogy bizonyos mélységben - valószínűleg a 2900 km-es nagy Wiechert-Gutenberg-törésfelületnél - az elektronszerkezet hirtelen megváltozása is fellép.

A vasmag-feltevés alapján a Föld átlagos összetétele

Földövek	Vastagság km	Térfogat km ³	Átlagos sűrűség g/cm ³	Tömeg	
				10 ¹⁸ t	%
Atmoszféra	(~200)	-	-	0,005	0,00009
Hidroszféra	3,8	1.372	1,03	1,41	0,024
Kéreg: Üledékes, átalakult és savanyú magmatív öv	11	15.000	2,7	43	0,7
Bázisos magmatív öv	25	-	2,9		
Köpeny: Ultrabázisos öv	2.860	892.000	4,5	4.056	67,8
Mag: Fe – Ni ötvözet	3.471	175.000	10,7	1.876	31,5
Egész Föld	6.371	1.083.372	5,52	5.976	100,0

A főelemek mennyisége a kéregben és az egész Föld vonatkozásában

elemek	Kéreg	Egész Föld
	Vinogradov szerint	Freszman szerint
O	47,2	28,6
Si	27,6	14,5
Al	8,8	1,2
Fe	5,1	37,0
Ca	3,6	1,4
Na	2,64	0,5
K	2,60	0,2
Mg	2,10	11,0

A kéregbeli 8 főelem: O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg tehát a földkéregnek mintegy 99,6 %-át teszi ki.

A Föld szerkezetére és összetételére vonatkozó megállapításokból világosan kitűnik, hogy az elemek a Földben nem fajsúlyuk (sűrűségük) vagy atomsúlyuk, sőt nem is atomfajsúlyaik szerint oszlanak el. A nagy atomsúlyú és atomfajsúlyú Pb, U, Th például nem a Föld mélyében, sőt ellenkezőleg éppen a külső öveiben halmozódik.

A következőkben kifejtjük, hogy az elemek eloszlását elsősorban a geokémiai rokonság, ill. az ennek alapját jelentő elektronszerkezet határozza meg, és a fajsúly szerinti elkülönülés a geokémiai rokonságból adódó elemcsoportokra vonatkozik.

Összehasonlításként röviden összefoglaljuk a világegyetem kémiai összetételére vonatkozó fontosabb vizsgálatok eredményeit is. Ezek szerint a Napban, ill. atmoszférájában a könnyű elemek (állítólag kb. a N-ig) gyakoribbak, mint a Földön, de a nehezebb fémek viszonya hasonló a földihez. A földkéreg fémek főelemei a Napnak is legfontosabb fémek elemei közé tartoznak.

A Nap összetétele:

H	55%
He	11%
C,N,O,F,N	34%
Fémek	0,25%

Ehhez az összetételhez hasonlít az eddigi vizsgálatok szerint a Naprendszeren kívüli égitestek összetétele is. A kozmosz összetételét tehát ez idő szerint meglehetősen egyöntetűnek tekintik, és így származásában is bizonyos egységességet, ill. hasonlóságot tételeznek fel.

Az elemek és magfajták gyakorisági szabályai

Az elemek földi és kozmikus gyakoriságait a rendszám függvényében a készült ábra foglalja össze.

Az elemek gyakorisága exponenciálisan csökken az atomsúly (rendszám) növekedésével egészen a 34 rendszámig (Se-ig). Innen kezdve a nehezebb (nem rövid életű radioaktív) elemek gyakorisága meglehetősen állandó: 0,1—10 g/t. A legkisebb rendszámúak földi gyakorisága kicsi, de a kozmikus gyakoriságuk beleillik az említett exponenciális gyakorisági függvénybe. A kis rendszámúak közül csak a Li, Be és B feltűnően ritka. Ezek a mesterséges atomátalakulásokban is különösen könnyen bomlanak.

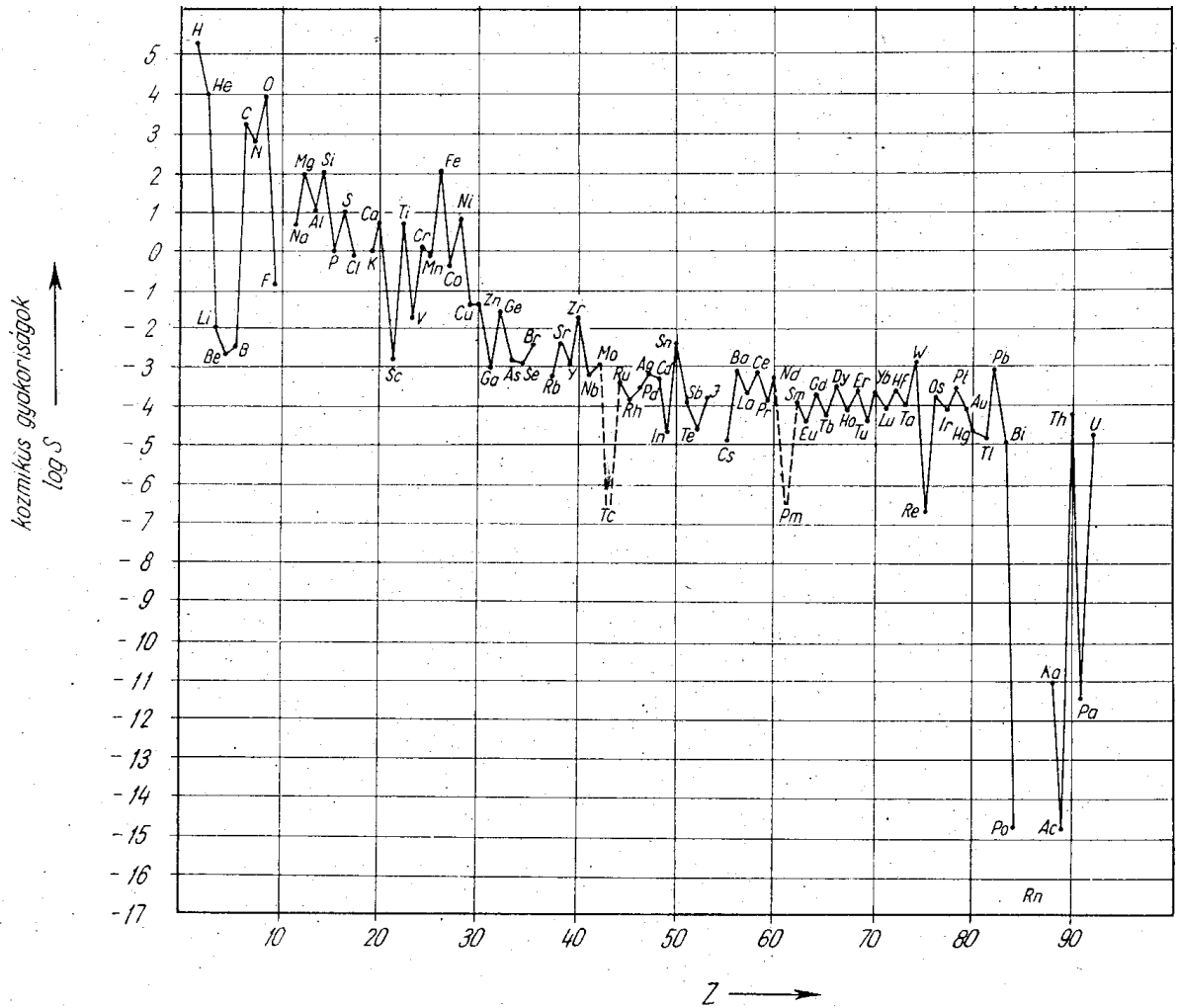
Az elemek gyakoriságát a rendszám függvényében feltüntető lényegileg exponenciális görbe csak kismértékben válik meredekebbé, ha a gyakoriságot g/t, ill. súly %-os értékek helyett atom %-ban tüntetjük fel. Ezt a görbét ui. a súly %-os gyakoriságoknak az atomsúlyokkal való osztásából nyerhetjük. Ily módon a legkisebb atomsúlyú elem, a hidrogén atom%-os értéke 3%-ra nő (0,15 súly% helyett), a 9-11 rendszámú fluor-neon-nátriumnak atom%-os értéke számszerűleg kb. egyenlő a súly%-okkal a 70-80 rendszám táján pedig egy nagyságrenddel kisebb az atom%-os érték a súly% -osnál a még az uránnál sem sokkal nagyobb ez a különbség.

Míg az atomsúlyok közt csak mintegy 2 nagyságrend különbség van, addig a gyakoriságok súly%-os értékei közt több mint 10, a nem szélsőséges elemeket illetően is 7 nagyságrend különbség van. Így a 7 nagyságrendes súly%-beli különbségeket atom%-ká átszámítva azok mindössze 8 nagyságrendre nőnek.

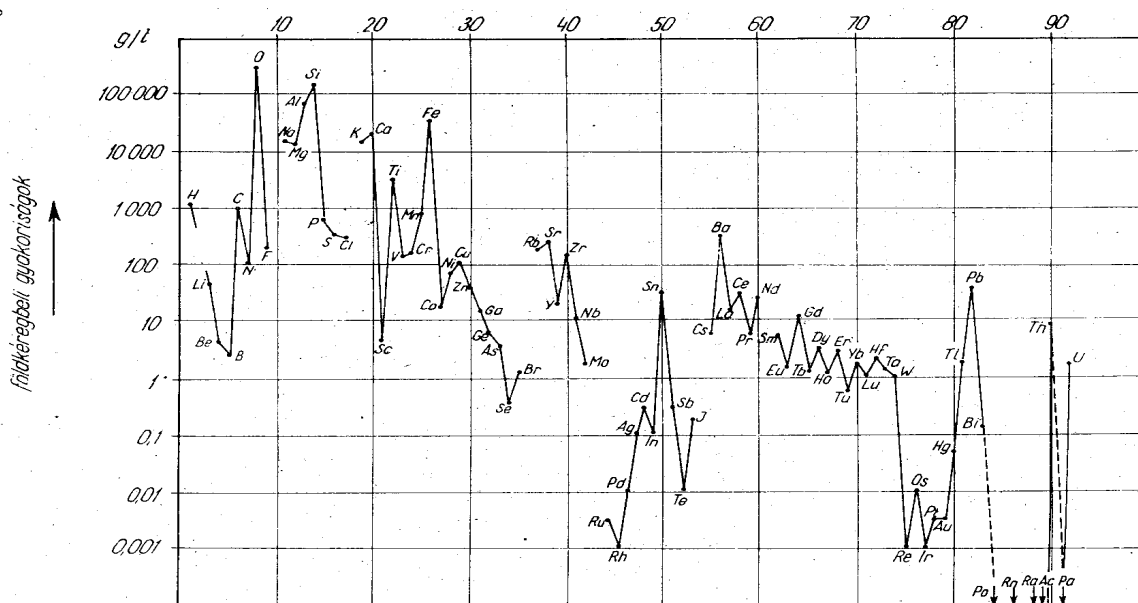
Az ábrából is látható, hogy a páros rendszámúak általában gyakoribbak, mint a szomszédos páratlan rendszámúak (Oddo-Harkins szabály). Két szomszédos elem közül a

páros rendszámú a természetben átlag kb. egy nagyságrenddel (Kb. 10-szer) gyakoribb a páratlannál. A 8 főelem közül csak a Na, Al és K páratlan rendszámú, de ezek is csak a Föld kérgében gyakoriak. Az egész Földet tekintve, a páros rendszámú Mg valószínűleg gyakoribb, mint a szomszédos páratlan rendszámú Na és Al

Az elemek kozmikus gyakorisága



Az elemek földkéregbeli gyakorisága



Nemcsak a **rendsámra** (tehát a **protonsámra**), hanem a **neutronsámra**, valamint a **tömegszámra** (tehát a **proton- és neutronsám összegére**) is érvényes a páros számú tagok nagyobb gyakorisága.

Az azonos protonszámú, de különböző tömegszámú magokat **izotópoknak**, az azonos tömegszámú, de különböző proton- és neutronsámú magokat izobároknak. Az azonos neutronsámú, de különböző proton- és tömegszámú magokat izotonoknak nevezik.

A hosszú életű, ill. gyakoribb magokat a rendszám és neutronsám függvényében a következő két ábra tünteti fel. A ábrából a tömegszámok és gyakoriságok is közvetlenül leolvashatók.

A magok gyakoriságáról a következő összefüggések ismeretesek. A könnyebb elemek magjai a Ca-ig ($Z=20$) egyenlő számú protonból és neutronból állnak; az ennél nagyobb rendszámúakban mindinkább növekvő neutron-felesleg van. Leggyakoribbak a páros számú protonokból és neutronokból álló magok, ritkábbak azok, amelyeknek vagy a proton- vagy a neutron-száma páratlan, legritkábbak azok, amelyeknek mind a proton, mind a neutronszáma páratlan.

Nagy jelentőségű szabály, hogy az izotópok közül a 4-gyel maradék nélkül osztható tömegszámúak vannak túlsúlyban. A közönségesebb elemek közül eddigi ismereteink szerint egyetlen izotópból állnak egyszerűek, például a Be, F, Na, Al, P, Mn, Co, J és Au.

Egyébként az izotópok száma a (nagyon) kis és (nagyon) nagy rendszámúaknál kevesebb, a közepes rendszámúaknál általában nagyobb, legnagyobb az Sn-é (10).

Az elemek - biztosabban megállapítható földkéregbeli - gyakoriságában nagyobb szakaszosságot is feltételeztek; a gyakoribb elemek rendszámai közt, rendszerint 6 vagy ennek többszöröse a különbség; a legnagyobb rendszámúaknál pedig 8 (Niggli-Sonder-szabály):

Elem	O	Si	Ca	Fe	Sr	Sn	Ba	W	Pb	Th
Rendszám	8	14	20	26	38	50	56	74	82	90
különbség		6	6	6	12	12	6	18	8	8

Itt említjük a Tokody által kifejtett tételt, amely szerint egy adott ásványtársuláson belül

az ionsugár és a gyakoriság (súly-, ill. atom%) fordított viszonyban állnak: a kis ionsugarú elemek rendszerint nagyobb súly, ill. atom%-ban jelennek meg, mint a nagy sugarúak. A Harkins-Oddo szabály szerint gyakoribb páros rendszámúak között is a kis sugarúak vannak többségben. Ez a kis sugarúak nagyobb állandóságára utal az adott körülmények közt.

Tekintetbe veendő azonban, hogy az elemeknek az ionsugárral való jellemzése többértelműséggel jár, mert ugyanazon elem nagy és kis ionsugarú is lehet az ionizációs foka, vegyértéke szerint.

De éppen az elemek változékony sugara alapján értelmezhetjük ezt a viszonylatot. Vegyérték-szabály szerint a kisebb hőmérsékleten, ill. nyomáson keletkezett geofázisokban (azaz általában a Földben kifelé haladva) az elemek ionizációs foka növekedik, vagyis ionsugara csökken. A Föld külső öveiben tehát a kisebb sugarú kationok gyakoribbá válnak. Ugyanakkor azonban a Föld (és feltételezhetőleg általában az égitestek) külső öveiben megjelennek, ill. dúsulnak olyan elemek, amelyek a mélységben még nem, vagy alig ismeretesek, ezek pedig elsősorban anionalkotók (pl. oxigén), vagy mert gázok (N, nemesgázok), és így viszonylag nagy ionsugarúak. Ezért a világegyetemre a kis ionsugarúak nagyobb gyakoriságának tétele csak abban az esetben alkalmazható, ha éppen a világegyetemre leggyakoribbnak talált elemeket: H, He, O figyelmen kívül hagyjuk. Ez a három leggyakoribb elem mind nagy sugarú (1,27, 1,22, 1,32 Å), és így az egész világegyetem ez idő szerint feltételezhető összetételére az ellenkező viszonylat érvényes: ti. a nagy sugarúak nagy gyakorisága.

Táblázat. Az elemek gyakorisága a Világegyetemen és a Földön (atom %)

	Elem	Világegyetem	Föld	Földkéreg
1	H	92,714	0,12	2,882
2	He	7,185		
3	Li			0,009
4	Be			
5	B			
6	C	0,008	0,099	0,055
7	N	0,015	0,0003	0,007
8	O	0,050	48,880	60,425
9	F		0,0038	0,007
10	Ne	0,020		
11	Na	0,0001	0,640	2,554
12	Mg	0,0021	12,500	1,784
13	Al	0,0002	1,300	6,251
14	Si	0,0023	14,000	20,475
15	P		0,14	0,079
16	S	0,0009	1,400	0,033
17	Cl		0,045	0,011
18	Ar	0,0003		
19	K		0,056	1,374
20	Ca	0,0001	0,46	1,878
21	Sc			

22	Ti		0,028	0,191
23	V			0,004
24	Cr			0,008
25	Mn		0,056	0,037
26	Fe	0,0014	18,870	1,858
27	Co			0,001
28	Ni	0,0001	1,400	0,003
29	Cu			0,001
30	Zn			0,002
		99,999	99,998	99,999

Az elemek gyakoriságának változásait a következőkből vezethetjük le:

Az, hogy az elemek mennyisége a növekvő atomsúllyal csökken, nagyjából azt mutatja, hogy a nagy töltésű atommagok kevésbé stabilisak. Ezért a 8 stabilis főelem rendszáma 27 alatt van. A kevésbé stabilis, erősen radioaktív elemek a legnagyobb rendszámúak. Ez a kérdés szoros kapcsolatban van az elemek képződésének kérdésével.

A páros rendszámú elemek gyakoriságát és a 4 q izotópok szabályát az magyarázza, hogy az 1 protonból és 1 neutronból álló deutron különösen pedig 2 deutron összetételéből származó héliummag, vagyis az α -részecske kötése viszonylag erős. A csak ilyen részeket tartalmazó páros rendszámú és különösen a 4-gyel maradék nélkül osztható tömegszámú atommagok tehát a legstabilisabbak és leggyakoribbak. Minthogy azonban a 20. rendszámú (Ca) kezdve mind nagyobb neutron felesleg jelentkezik a protonszámhoz képest, de a páros rendszámúak nagyobb gyakoriságának szabálya továbbra is érvényben marad, ez arra utal, hogy két-két neutron is nagyobb stabilitású párokat alkot. A Harkins-Oddo-szabály tehát úgy is fogalmazható, hogy a páratlan neutron tartalmazó atommagok kevésbé stabilisak, mint a szomszédaiak.

A vas rendkívüli gyakoriságát elsősorban az atomok képződési energiájából vezethetjük le, vagyis abból az energiából, amely az atommagnak egyes részecskéiből (proton, neutron) való képződésekor felszabadul. Az atomképződéskor felszabaduló energia a tömeghiányból származik, vagyis abból a különbségből, mely az atom tényleges tömege (atomsúly) és egyes alkotórészeinek elméleti tömegei összege közt mutatkozik.

A tömeghiány az atom tömegének kb. 1 %-a, tehát az atomsúllyal növekedik. Így pl. a deutron tömeghiánya ezred tömegegységben kifejezve 2,35, a 4-es tömegszámú He-é 30,3, a 16-17-18-as tömegszámú oxigéné rendre 36,6, 141,1, 149,7. a 238-as tömegszámú uránium tömeghiánya pedig 1910.

Az elemek gyakorisági változásait tehát végső fokon elsősorban az atommag szerkezetére kell visszavezetni. Az atommag szerkezetéről több elképzelés van. Az atommagot legegyszerűbben azonban közelítőleg a kristályok atomszerkezetét ábrázoló modellekhez hasonló módon képzelhetjük el. Eszerint az atommagok tömegpontjaiban legnagyobb részecskéként két protonból és két neutronból álló héliummagok vannak. Ha ezek a héliummagok (alfa-részecskék) különösen tömör illeszkedésűek, akkor feltételezhetően az összetett atommagok is stabilisabbak, mint a laza illeszkedésűek. A 8 proton- és 8 neutronszámú (16 tömegszámú) oxigén atommagja pl. ily módon a tetraéderesen elhelyezkedő 4 alfa-részecskéből állna. A 26-os rendszámú vas atommagja 13 héliummagból állhat.

Említettük, hogy a kisebb rendszámú stabilis atommagokban rendszerint kb. ugyanannyi proton van, mint neutron: A magasabb rendszámú magokban azonban a neutronok

mindinkább feleslegbe kerülnek a protonokkal szemben, feltételezhetően azért, mert a pozitív töltésű maghoz könnyebben kapcsolódhat semleges neutron, mint az azonos töltése miatt taszító hatású proton. Az igen nagy: Z 83-nál (Bi) nagyobb rendszámú elemek már mind rendszeresen, önkéntesen szétesnek, radioaktívak.

Míg az elemek kémiai viselkedését összefoglaló periódusos rendszer az elektronburok szerkezete alapján 8-as szakaszosságot mutat (elektronoktett), addig az elemek gyakoriságát meghatározó atommagok szerkezetében a 2-es, 4-es, a 6-os szakaszosság uralkodik.

A Niggli-Sonder szabály azonban egy további jelenséggel is kapcsolatban állhat. E szabály szerint kiugróan gyakori elemek nagy része tartalmaz olyan izotópot, amely radioaktív elem bomlási terméke.

Ezek a rendkívül gyakori. Niggli-Sonder-féle elemek többnyire viszonylag sok izotópból állnak: az oxigén a növekvő rendszámok sorában az első elem, amelynek három izotópja van. A Si-nak is három izotópja van. A Ca az első 6 izotópu elem, a Fe-nak is 4 izotópja van. A Sn az összes elemek közül a legnagyobb (10) izotópszámú. A Ba-nak 6, a Pb-nak 4 izotópja van, és utána ezt a számot már egyetlen más elem sem éri el. Csak a Sr-nak és a W-nak van viszonylag valamivel kisebb (4 és 5) izotópszáma a környező elemeknél.

Az elemek gyakorisága tehát nem egyedül a magok stabilitásának a függvénye, hanem feltételezhetőleg az elemek keletkezésének körülményei is befolyásolják.

Az elemek geokémiai csoportosítása

Goldschmidt geokémia rendszere

A kohófolyamatok tanulmányozása az elemeknek a különböző meteoritfázisokban való eloszlása, a kénhez illetve az oxigénhez való affinitása alapján a következő geokémiai elemcsoportokat különítette el.

1., Sziderofil elemek

Vas-csoport és platina-csoport elemein kívül még az Au, Ge, Sn (Pb), C, P, Mo, Re túlnyomólag a Föld nikkkel-vas magjában dúsulnak.

2., Kalkofil elemek

A kalkoszférában halmozódnak fel. Jellemző ezekre az elemekre a kénhez való nagy affinitás. E csoportba tartoznak elsősorban a kén, arzén, réz- és cinkcsoport elemei.

3., A litofil elemek

A Föld szilikátokból álló kérgének felépítésében is ezek az elemek szerepelnek. Jellemző ezekre az elemekre az oxigénhez való nagy affinitás. Az alkálifémek, az alkáli földfémek, az aluminium, szilícium.

4., Atmofil elemek

A légkörben halmozódnak fel.

5., Biofil elemek

A biomassza felépítésében jelentősek.

Táblázat. Az elemek geokémiai osztályozása Goldschmidt, Rakama és Sahama szerint

Típus	Jellemző tulajdonság	A csoportba tartozó elemek
<i>Sziderofil</i>	a vassal együtt fordulnak elő	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, W, Re, Au, Ge, Sn, C, P, (Pb, As, S)
<i>Kalkofil</i>	szulfidos ásványokat képeznek	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, (Ge, Sn), Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, (Fe, Mo, Cr)
<i>Litofil</i>	affinitásuk az oxidionhoz nagy, kis ionizációs energia	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Sc, Y, lantanoidák (C), Si, Ti, Zr, Hf, Th, (P), V, Nb, Ta, Cr, (W), U, F, Ca, Br, I, Mn, (H, Tl, Ga, Ge, Fe)

	az atmoszféra gáz -	
<i>Atmofil</i>	halmazállapotú komponensei	O, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, C,
<i>Biofil</i>	az élőlényekben feldúsulnak	H, C, O, N, P

A geokémiában az elemeket számos szempont szerint csoportosítjuk

Általános kémiai tulajdonságaik szerint

A Mengyelejev-féle periódusos rendszerben elfoglalt helyük alapján megkülönböztetjük az alkálifémeket, az alkáliföldfémeket, az átmenetifémeket, a halogén elemeket, a nemesgázokat, nemesfémeket, a lantanidákat avagy ritkaföldfémeket stb.

Gyakoriságuk szerint

A földkéregre számított átlagos gyakoriságuk alapján megkülönböztetjük a főelemeket, (> 0,1%: O, Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K, Ti, Mn, P, H, C) és a nyomelemeket.

Mozgékonyosságuk szerint

Kondenzációs hőmérsékletük szerint megkülönböztetjük az ún. refraktórikus elemeket, amelyek 10^{-4} atm nyomáson magasabb hőmérsékleten (1300–1350°K fölött) kondenzálódnak, mint a Mg-szilikátok és a vas-nikkel ötvözet (Al, Ca, Sc, Ti, Y, Zr, Hf, W, Mo, Nb, Ta stb.), a 690–1300°K-on kondenzálódó, közepesen illó elemeket (B, F, Li, Na, P, S, K, Mn, Cu, Zn, Ag, Pb, Ga, Ge, As, Sb, Se, Te stb.) és a 690°K alatt kondenzálódó illó elemeket (H, C, N, S, O, halogének többsége stb.) A nemesgázok különösen illékonyak, mivel zárt külső elektronszerkezetük miatt kémiaiilag semlegesek. Vegyületeket nem alkotnak; a szilárd fázisokban nem lépnek be, bár azok felszínén van der Waals-kötésekkel megkötődhetnek. A félig illó tulajdonságra legjobb példa a szén, ami elemi formájában magas olvadáspontú szilárd fázisokban (gyémánt, grafit) fordul elő, az oxigénnel azonban illékony vegyületet formál (CO₂).

Aszerint, hogy a kőzetek részleges kiolvadásánál inkább a magmába mennek, vagy inkább a szilárd fázisban maradnak-e, elkülönítjük az ún. **inkompatibilis** és a **kompatibilis** elemeket. Az egyes elemek kompatibilitása jelentősen függ attól, hogy milyen ásványban vannak.

A kozmikus testekben jellemző viselkedésük szerint Victor Goldschmidt 1923-ban megalkotta az elemek első, kimondottan geokémiai csoportosítását, ami máig használatos. Ebben a felosztásban vannak:

- **sziderofil elemek**, amelyek gyakran fémes fázisba redukálódnak, a Föld magjában és a vasmeteoritokban gyakoriak (Fe, Co, Ni, Pt, Os, Ir, Au, Mo, Sn, As);
- **kalkofil elemek**, amelyek előszeretettel fordulnak elő szulfid fázisokban, és a troilit típusú meteoritokban jelennek meg (Ag, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Se, Mo, As, Sb);
- **litofil elemek**, amelyek elsődlegesen szilikátvegyületekben, az oxigénhez kötődve fordulnak elő; ezek a földkéreg és a kőmeteoritok fő alkotói (Si, Al, Ca, Mg, Sr, Ba, Na, K, Rb, B, Be, Ti, Zr, Th, P, V, Nb) – és persze maga az oxigén;
- **atmofil elemek**, amelyek annyira illó tulajdonságúak, hogy elsősorban az atmoszférában és a hidroszférában halmozódnak fel (O, N, H, He, Ne, Ar);
- **biofil elemek** (ezt a csoportot már Goldschmidt tanítványai különítették el) – ezek az élő szervezetek fő alkotói (C, O, H, N, P).

Mint látható, e felosztásban egy-egy elem több csoportban is szerepelhet; a vas, a kobalt és a nikkal például sziderofil, de a földkéregben kalkofilként viselkedik.

Töltésük és ionrádiuszuk szerint

- Az alkálifémek külső elektronhéján egy, az alkáliföldfémekén két elektron található. Iontöltésük tehát kicsi (+1, ill. +2) ionsugaruk viszont nagy (0,118–0,188 nm). Ezért nagy ionsugarú litofil elemeknek (LILE=large-ion-lithophile elements) vagy más néven kis térerejű nyomelemeknek nevezik őket. Elektronegativitásuk kicsi (<1,0), ezért leginkább ionos kötésű vegyületekben szerepelnek. Mivel az ionos kötés vízben könnyen szétszakad, jó elektrolitok, azaz metamorfózis és mállás során könnyen távoznak a kőzetekből. Szilikátos magmában a nagyobb rendszámú LILE elemek (például Rb, Ba, Cs, Sr) inkompatibilisek, ami azt jelenti, hogy részleges olvadás kristályosodás közben inkább maradnak az olvadékban, semhogy belépjenek valamely szilárd fázisba (túl nagy ionsugaruk meggátolja, hogy valamelyik főelemet helyettesítsék az ásvány kristályrácsában).
- A nagy térerejű nyomelemek (HFSE=high-field-strength elements) iontöltése nagy (+4, +5, +6), viszont ionsugaruk kicsi (<0,08 nm), azaz ionpotenciáljuk (=iontöltés/ionsugár) nagy (>2). A Zr, Hf, Nb és Ta mellett bizonyos szempontból ebbe a csoportba tartozik a Ti, a Th és az U is (nagy az iontöltésük). A bazaltos magmákban ezek is inkompatibilisek, mivel töltésük nagyobb, mint azoké a főelemeké, amelyek pozíciójába méreteik hasonlósága miatt beférhetnének. A nagy iontöltésű HFS elemek elektronegativitása nagyobb (1,3-1,6), mint a LIL elemeké, ezért főleg kovalens kötésekben fordulnak elő. A vizes oldatok nem mobilizálják őket, koncentrációjukat és elemarányaikat a metamorfózis és a mállás közben is megőrzik – azért fontos, mert következtethetünk belőle a többé-kevésbé átalakult, idősebb kőzetek eredeti összetételére.
- A ritkaföldfém (RFF) elemek ide értve az Y-ot is) az esetek többségében a HFS elemekhez igen hasonlóan viselkednek. Iontöltésük +3, csupán a Ce és Eu szerepelhet más töltéssel is (+4, illetve +2). Bár főleg ionos kötésekben szerepelnek, viszonylag magas iontöltésük és nagy ionpotenciáljuk okán vizes oldatokban kevésbé oldódnak, azaz alapvetően immobilisak. Ionsugaruk a lantántól fokozatosan csökken a lutécium felé, aminek következtében a lantán és közelében lévő elemek erősebben inkompatibilisek, mint a nehéz RFF-ek. Mivel hasonló kémiai tulajdonságaik mellett inkompatibilitásuk kissé eltérő, érzékenyen használhatók a magmás folyamatok követésére, a Föld nagyléptékű fejlődésének leírására. A primitív köpeny olvadása során az erősebben inkompatibilis könnyű RFF elemek a nagyobb arányban léptek a magmába, mint a kevésbé inkompatibilis nehéz RFF-ek. A többszörös kiolvadás miatt, a kimerült felsőköpenyben kevés könnyű RFF elem maradt.
- FTSE elemeknek (First-transition-series-elements) a periódusos rendszer 21–30. tagjait nevezzük. Elektronegativitásuk nagyobb, mint a LIL elemeké, azaz kötésükben (például a szulfidokban) erősebb a kovalens jelleg. Vízoldhatóságuk erősen függ az iontöltésüktől. A magmában szintén különbözően viselkednek. A Ti, a Cu és Zn a bazaltos magmákban inkompatibilis, míg a króm, nikkell és kobalt éppen ellenkezőleg – ezek az elemek ugyanis könnyen helyettesíthetik a magnéziumot és a vasat, így belépnek az olvadékból legelőször kristályosodó mafikus szilikát ásványokba (olivin, piroxén, spinell).
- A platinafémek (PGE=Platinum-group elements: Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd) és nemesfémek (Au, Ag) csoportjába viszonylag ritka elemeket sorolunk. Ezek tipikusan sziderofil tulajdonságúak: valószínűleg főleg a földmagban dúsulnak. A kéregben kalkofil jellegűek is lehetnek: az ércelelőhelyeken például szulfidjaikkal találkozhatunk. A magmás folyamatokban az Os, Ir, Ru és Rh kompatibilis, a Pt és Pd viszont inkompatibilis nyomelem – ha azonban szulfid fázis különül el a szilikátos

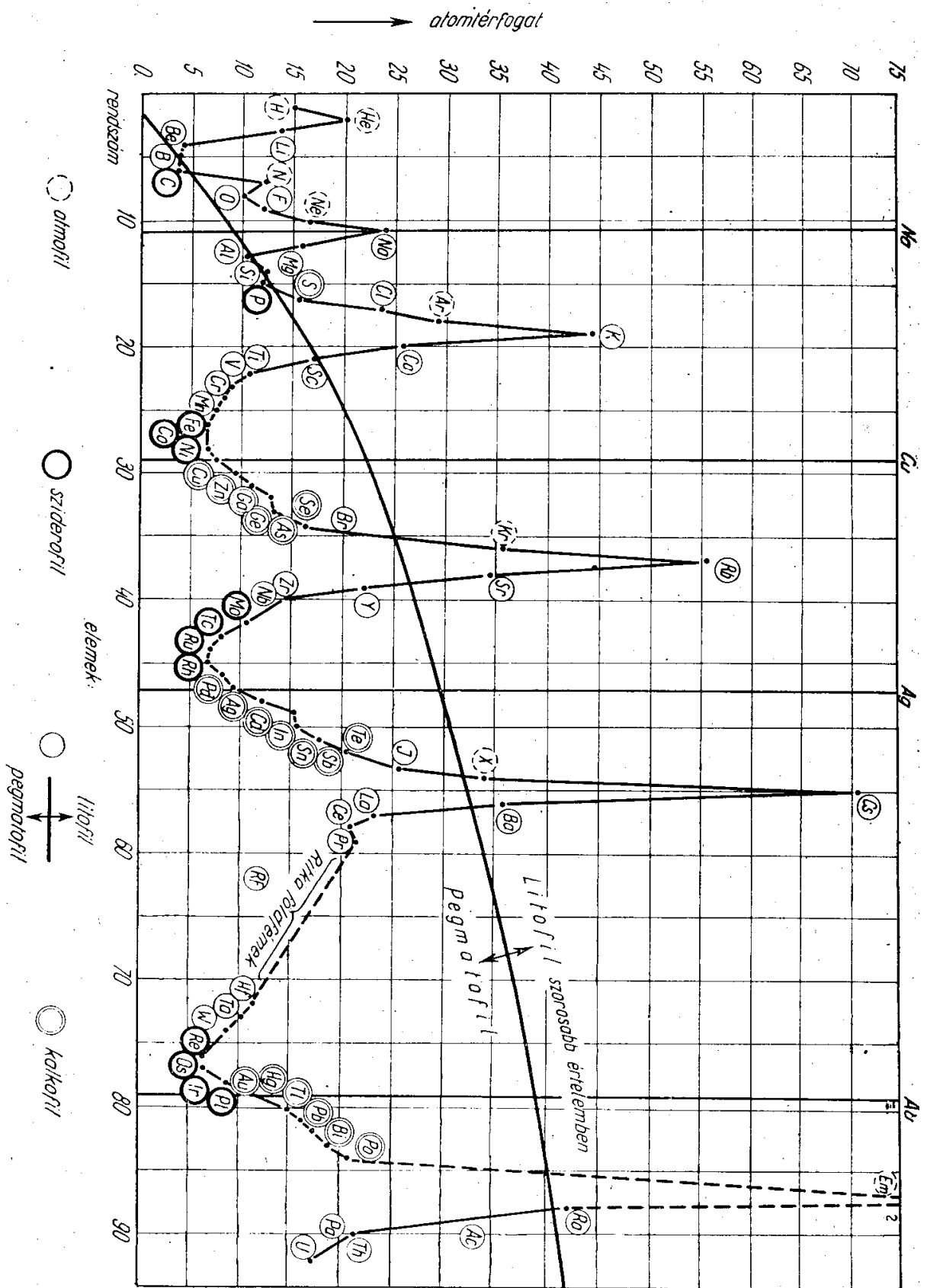
magmából, akkor a platinacsoport elemei a szulfid fázisba lépnek be: ezért alakulhattak ki a viszonylag sok PGE-t tartalmazó szulfidércek.

Sziderofil elemek közé Goldschmidt a vas és a tágabb értelemben vett platina-csoport elemein kívül az Au, Ge, Sn, (Pb), C, P, Mo és Re-ot sorolta. Ezek a vaskohászati kiolvasztásokor a vasolvadékokban halmozódnak fel, és a meteoritok közül kizárólag vagy túlnyomóan a vasnikkelhez kapcsolódnak, mert az oxigénhez és a kénhez való affinitásuk kicsi. Goldschmidt ezek alapján feltehetőnek látta, hogy ezek az elemek a Föld vasmagjában is viszonylag felhalmozódnak.

	H																
He	Li	Be	B	C	N	O	F										
Ne	Na	Mg	Al	Si	P			Cl									S
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Xe	Cs	Ba	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											
	atmofil		litofil				sziderofil					kalkofil					

A **kalkofil elemek** a kohászati szulfidolvadékokban (kénés kőben) halmozódnak fel. Ide tartoznak elsősorban a kén-, az arzén-, a réz- és cink-csoport elemei: S, Se, Te; Cu, Ag; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; (Ge), (Sn), Pb; As, Sb, Bi; ezenkívül erős kalkofil jelleget mutat a Fe és csoportja, valamint a Pt-csoport néhány eleme is. A meteoritokban azonban főleg csak az S, Se, Ag, Zn és talán az As és Sb viselkedik kalkofil elemként. Ezeket az elemeket már Goldschmidt 1922. évi megállapítása szerint is a kénhez való nagy affinitás (szulfophilia) jellemzi. Goldschmidt szerint ezek a Földben valószínűleg a vasmag és szilikátos kéreg közt dúsulnak külön övvé.

A **litofil elemek** a kohászati salakban, azaz szilikát-olvadékokban halmozódnak fel. Ez az oxigénhez való nagy affinitásukból folyik (oxifilia). Ilyenek elsősorban az alkáliák, az alkáli földfémek és az alumínium, szilícium, oxigén. Goldschmidt számos más elemet ide sorolt; ilyenek pl. a Se, a ritkaföldek, Ti-, V-, Cr-, Mn-csoportok, valamint a halogének túlnyomó része. Ezek a meteoritokban a szilikát fázisban, vagyis a kőmeteoritokban dúsulnak. A szilikát a földkéreg is főleg ezekből az elemekből áll.



Az **atmofil elemek** főleg a légkörben, ill. a gázfázisban halmozódnak fel. Ide tartoznak a H, C, és a nemesgázok, valamint bizonyos mértékig a J és a Hg.

Látható, hogy egyes elemek, pl. a C, Fe, Ge, Sn, Pb, P, Hg, J több csoportban is szerepelnek.

Szokás ezenkívül a **biofil elemeket** is megkülönböztetni, amelyek az élő anyag fő alkotói. Ilyenek elsősorban a H, C, O, N, P. Ezek mindegyike Goldschmidt 4 osztályának valamelyikébe beletartozik.

Goldschmidt már 1922-ben utalt ez elembeosztásnak az elektron-szerkezettel való összefüggésére is. A litofil elemek ionizált állapotban nemesgáz szerkezetűek, azaz külső elektronhéjukat 8 elektrontól álló komplett elektronoktett alkotja. A kalkofil elemek ionjai kuprotípusúak, azaz ionizált állapotban külső héjukban 18 elektron van.

Kivétel maga a kén, amely Goldschmidt szerint kalkofil és mégsem 18-as, hanem oktethéjú ionokat alkot. A kén különleges viselkedése azonban az újabb vizsgálatok alapján érthető.

Goldschmidt rámutatott arra is, hogy az elemeknek általa adott beosztása szoros kapcsolatba hozható az **atomtérfogattal**. Az atomtérfogat az atomsúlynak (A) és az abszolút nulla fokra redukált sűrűségnek a hányadosa. Már 1870-ben használták ez értékeknek a rendszám (ill. akkor még az atomsúly) függvényében felrajzolt görbét az elemek periódusos sajátosságainak bizonyítására. Goldschmidt rámutatott, hogy az atomtérfogat-görbének (az alkálifémek által elfoglalt) csúcspontjain és leszálló ágain a litofil, felszálló ágain a kalkofil, mélypontjain pedig a sziderofil elemek találhatók.

Goldschmidt szerint gyakorlatilag azok az elemek sziderofilek, amelyek a vasnál kevésbé elektro pozitívek, amelyeket tehát a nagy mennyisége következtében általában feleslegben levő vas az ionos olvadékból kivon. A vasnál elektro pozitívabb elemek viszont a vasat szorítják ki az ionos olvadékból, és ezért litofilek. Kalkofilek pedig azok, amelyek a kén csoport tagjaival homopoláris, vegyületeket alkotnak, és ezek jelenlétében vasas környezetben nem maradnak meg.

Kíváncsún látszik az iononkénti vonatkozásban a litofil helyett az **oxifil** a kalkofil helyett a **szulfofil** jellegről szólni, amikor is a sziderofil fogalom párhuzamos megfelelőjeként az **autofil** elnevezés használható, minthogy ily esetben az atom önmagával azonos atomfajtákkal kapcsolódik. Az ionok jellegének meghatározására tehát az auto-, szulfo- és oxifil elnevezések használhatók. Viszont az elemek meghatározására fenntarthatjuk a Goldschmidt-féle szidero-, kalko- és litofil-elnevezéseket, megfelelőképpen továbbfejlesztve őket.

Ha ugyanazon ionfajta többféleképpen viselkedik - pl. a Ni^{2+} szulfo- és oxifilként - gyakran ki lehet mutatni, hogy a kétféle viszonylatban a kérdéses ionfajta rádiusza különböző, vagyis tulajdonképpen szintén különböző állapotról, ti. ugyanazon ionfajtának más kötéséről van szó. Az Ni^{2+} például kénvegyületében inkább fémes kötésű, oxigén vegyületeiben inkább ionos kötésű, és ennek megfelelően a szulfofil Ni^{2+} rádiusza nagyobb, közelebb áll a Ni^0 -ához mint az oxifil, igazi Ni^{2+} kationé.

Fontos összefüggés állapítható meg a változó vegyértékű elemek vegyérték-növekedése (ill. pontosabban: ionméret-csökkenése) és auto-szulfooxifil stb. affinitásai közt. A változó vegyértékűekben a vegyérték növekedésével, pontosabban az atom csökkenő méreteivel az affinitások szabályosan következnek egymásra a következő sorrendben:

Legnagyobb	vegyértékű	alak: oxifil
Nagy	vegyértékű	alak: komplex oxifil (karbonato-, szilikatofil stb.)
Közepes	vegyértékű	alak: szulfofil
Kis	vegyértékű	alak: esetleg arzeno-, ill. tellurofil
Nulla	vegyértékű	alak: autofil

Mindebből világosan kiadódik az összefüggés, hogy a változó vegyértékű elemeknél a vegyérték növekedésével mindig ugyanabban a sorrendben, szabályosan következnek egymásra az autofil, szulfofil és oxifil atom-, ill. ionjellegek.

Ez az új összefüggés a kötéstípusok fokozatos megváltozásával, továbbá az ionizációs (vegyérték) szabállyal és az anion-szabállyal áll szoros összefüggésben.

A geokémiai jelleget tehát elsősorban az elektronszerkezet és ennek a kötésfajtatól függő finomabb különbségeiből következő atom-ionrádiusz együttesen határozza meg. Feltűnő ez a 18-as külső elektronhéjú, tehát rendszerint kalkofil ionoknál, amelyek 0,8 Å-nál kisebb rádiusz esetében oxifilek.

Az elemek geokémiai rendszerezése ily módon nemcsak azok földi eloszlását jellemzi, hanem bizonyos kötéstípusokra való hajlamosságot is kifejez. A sziderofilia bizonyos mértékig a fémes kovalens kötéstípusra való hajlamosságot, a kalkofilia a félfémes, ill. szemipoláris kötésre, a litofilia az ionos heteropoláris kötésre, az atmofilia pedig rendszerint a nem szilárd kovalens atomkötésre való hajlamosságot jelenti. A szilárd Föld egésze ily módon nagyjából úgy jellemezhető, mint olyan rendszer, amelyben felfelé, ill. kifelé mindinkább lehetőség van egymástól eltérő, sőt végül egymással ellentétes jellegű elemek közvetlen kapcsolódására.

Kiindulva Ferszman geofázis szemléletéből, amely a földkéregnek hasonló körülmények közt keletkezett ásványtársulásait a nyomás-, hőmérséklet- és koncentráció-viszonyok fokozatos változásának függvényében rendezi, a Föld egészére vázlatosan a következő fő geofázisokat különböztethetjük meg:

A magma kristályosodása folyamán egymásra következő geofázisok nagyjából anionban mindinkább gazdagabbak, azaz elvben mindinkább savanyúak. A hidrotermális fázis ideje alatt alkáliákban gazdagodnak, azaz lúgossá válnak

Magmás endogén geofázisok

1. Vasnikkel fázis, amelyet a meteoritok fémfázisa, ill. a Föld feltételezhető belső magja képvisel.
2. (Mono)szulfidos fázis, amelyet főképp a meteoritok troilit fázisa és a földi ún. primermagmás szulfidos ércképződmények nagy része képvisel.
3. Ultrabázisos magmatit fázis, amely nagyjából megfelel a meteoritok szilikát fázisának.
4. Bázisos magmatit fázis.
5. Savanyú magmatitok fázisa. (A bázisos és savanyú geofázis közt adható meg a földkéreg átlagos összetétele.)
6. Alkáli magmatitok geofázisa.
7. Pegmatitos fázis.
8. Pneumatolitos fázis.
- 9—10. Kata—mezo és mezo—epihidrotermális fázis.

A magmás endogén fázisok után a nyomás, hőmérséklet és kémiai összetétel (koncentráció) további folyamatos változásával az **exogén üledékes** geofázisokhoz érünk. A kettő határát a mállási öv képviseli. Az üledékes fázisok sorrendjét Goldschmidt szerint az ionpotenciálok adják:

Sziderofil elemek. Legnagyobb koncentrációja a legmélyebb, a csak közvetve, a meteoritokból ismert meteorvas geofázisban jelentkezik. A meteoritok szulfid-troilit fázisában, majd a szilikát-meteoritokban és a nagyobbára ezekkel párhuzamosítható ultrabázisos földi magmatitövben ezek fokozatosan kisebb mennyiségben jelentkezők. A minimumot kb. a savanyú magmatitokban és a pegmatitokban érik el; a hidrotermális fázisban

újabb, de kisebb másodlagos maximum jelentkeznek.

Ebbe a típusba tartoznak a vas- és a platina-csoport elemei: a Fe, Co, Ni; Hu, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, ezeken kívül az Au (és Re). A Goldschmidt által részben feltételesen ugyancsak a sziderofilek közé sorolt Ge, Sn, O, P, Mo, (W), görbéink szerint határozottan nem tartoznak ide.

Jellemző a sziderofil elemekre, hogy főképp semleges állapotban színfémként fordulnak elő. E színfém állapotban a sziderofil elemek atomrádiusza is rendkívül közel áll egymáshoz, ti. 1,2-1,3 Å körül ingadozik. Jellemző, hogy a meteorvasban kisebb mértékben feldúsuló többi elem nagy részének ugyancsak ilyen 1,2-1,3 Å atomrádiusza van.

Az elemek feszültségi sorozatában, a sziderofil elemnek normálpotenciáljaik alapján részben nagy pozitív potenciáljaikkal a szélen (nemesfémek), részben azonban gyenge negatív potenciáljaikkal a középtájon (vas-csoport) állnak. Ugyancsak közepesek az elektronegativitási értékeik.

Ionizálódási feszültségük, ill. a legkülső elektron leszakításához szükséges potenciáljuk közepes, kb. 8-9 volt.

A sziderofil elemek atomfajsúlya semleges, nulla vegyértékű állapotban a szilárd halmazállapotban kristályosodó elemek közt viszonylag nagy.

Geokémiai helyzetük talán elektronszerkezetük egyik különleges sajátosságával is kapcsolatba hozható. Az atomfizikából ismeretes, hogy nagy nyomáson a vegyértékelektronok és a törzselektronok közti különbség mindinkább elenyészik. Mármost a sziderofil elemek többnyire s^2 elektronból álló legkülső vegyérték-elektronhéja alatt rendszerint s^2 , p^6 , d^{6-8} elektronból álló külső törzselektronhéj következik, amelyben tehát a d alhéj viszonylagos komplettségéből 1-3 elektron, azaz kb. annyi elektron hiányzik, amennyi semleges állapotban a legkülső (vegyérték) elektronhéj elektronjainak a száma. Felmerülhet tehát az a gondolat, hogy a sziderofil elemek esetében kivételesen nagy nyomáson a vegyértékelektronok nem a szokásos atomközi övekben szabadon elmozdítható elektronfelhőt alkotják, hanem mintegy betolódnak az alattuk következő törzselektronhéjba, amire példát már közönséges nyomáson és hőmérsékleten bizonyos mértékig az alapállapotú Ru és Rh és még inkább a Pd ad. Az elektronbetolódás által a sziderofil elemek nagy nyomáson jelentékenyen kisebb térfogatot igényelnének és elvesztenék elektronátadási készségüket. Így a bolygók belsejében sajátosságos, a felszínen ismerttől eltérő színfémes fázisokat alkotnának. Innen érthető lenne, hogy leggyakoribb kötésalakjuk a meteoritokban a mélységi fázissal szemben kissé deformált közönséges fémes kötés. Ilyen módon egyszersmind atomfajsúlyuk is jelentékenyen megnövekedne, és elkülönülésüket a belső atommagban a gravitációs hatás is nagymértékben elősegítené.

A szulfokalkofil elemek csoportja a meteorvasbéli nagy koncentrációja mellett a meteoritok szulfidfázisában hasonlóan gyakori, azután mennyisége egyenletesen - noha a sziderofileknél lassabban - csökken és kb. a savanyú magmatitos vagy pegmatitos fázisban ér el minimumot, majd a hidrotermális fázisban második, hatalmas maximumot alkot. Ebbe a típusba sorolhatók a Cu, Ag, (Zn, Cd), Hg, Pb, As, Sb, (Bi), (S), Se, (Te).

Így a szulfo- és oxikalkofil elemek sem a metamorf övekben, sem pedig a pneumatolitosnál nagyobb hőmérsékletű magmás fázisokban stabilis ásványokat valószínűleg nem, ill. alig alkotnak. Az ezekben az övekben megjelenő szulfidásványok a szedimentofil kéneken kívül főleg sziderofil elemekből állnak.

Általában a kalkofil elemek a sziderofil elemeknél sokkal kisebb pt-tartományban életképesek kisebb stabilitási mezőjük van.

Az elemek feszültségi sorozatában a szulfokalkofil elemek az oxikalkofilektől elkülönülve, gyenge pozitív normálpotenciál-értékekkel jelennek meg. Elektronegativitási értékeik hasonlóak a sziderofilekéhez. Első ionizálódási feszültségük meglehetősen nagy: 8-11 volt.

Oxikalkofil elemek a Zn, (Cd), Ga, In, Tl, Ge, Sn, (Pb és Bi). Ezek a szulfokalkofil elemekkel szemben az ultrabázisos vagy bázisos kőzetekben jelentkező gyenge minimum után a savanyúbb magmatitokban lassan, de többnyire meglehetősen fokozatosan dúsulnak, és rendszerint így érnek el a pneumatolitos vagy még gyakrabban a hidrotermális stádiumban egy, a szulfokalkofilok maximumánál rendszerint kevésbé erőteljes maximumot. A savanyú magmatitokban észlelhető viszonylag nagy össz mennyiségüket nem önálló ásványok alakjában, hanem oxidos és szilikátos ásványokban nyomelemként elrejtve érik el. Oxidos alakú megjelenésükre tekintettel ezek helyesen oxikalkofil elemeknek nevezendők. Jellemző az is, hogy különféle geofázisokbeli mennyiségeik közt rendszerint kisebb a koncentráció különbség, mint a szulfokalkofil elemek esetében, vagyis a koncentráció-görbék amplitúdója csekélyebb.

Az elemek feszültségi sorozatában, helyzetük különbözik a szulfokalkofil elemekétől, és a sziderofil elemek vas-csoportjával egyező: normálpotenciáljuk 0,8—1,0 volt. Elektronnegativitási középértékük is valamivel kisebb a sziderofil és szulfokalkofil elemekénél. Első ionizálódási feszültségük átlaga ugyancsak kisebb, mint a szulfokalkofil elemeké: 6-9 volt.

Mindkét kalkofil elemcsoport hidrotermális főképződése a koncentráció viszonyokkal és vegyületeik geoenergetikájával végeredményben kisebb vagy nagyobb szulfofilijukkal áll kapcsolatban.

Itt kell megvizsgálnunk az **oxi- és szulfofilia** kérdését, melyet egyedül a képződési hőkből levezetni nem lehet. A szulfofil elemek nagy része teljes ionizációkor 18-as külső elektronhéjú. Ez könnyen deformálódik, polarizálódik, ami elősegíti, hogy az ugyancsak könnyen polarizálódó nagy kén-anionnal és ennek rokonaival alkossanak vegyületeket.

Ez azonban egymagában még nem elégséges magyarázat. Lebegyev utalt arra, hogy a PbS-ben és az MoS₂-ben a Pb-nak, ill. Mo-nek nincs 18-as héja és mégis kénnel kapcsolódik, viszont a PbO₂- és MoO₃-ban 18-as héja van, és még sem a kénnel, hanem az oxigénnel kapcsolódik. Az elemek egymással való kapcsolódását, a kötést szerinte inkább az elemek elektronegativitása, tehát az ionizációs potenciál és az elektronaffinitás együttesen határozza meg. Ettől függ, hogy miért veszi el elektronját egyik atomfajta és szerzi meg a másik atomfajta ionos kötés esetében, és miért kapcsolódik ilyen nagyfokú elektroncsere nélkül a kovalens kötés esetében.

A litofil elemcsoport is túlságosan nagy és heterogén elemeket foglal össze. Ezekben belül 4 csoportot lehet világosan elkülöníteni, amelyeket részben új kifejezésekkel szorosabb értelemben vett litofil, pegmatofil, könnyű pegmatofil és szedimentofil csoportnak nevezünk.

A szorosabb értelemben vett litofil elemek mindenekelőtt a fő kőzet-alkotók a vas kivételével: Si, Al, Mg, Ca, Na, K. Litofil ezenkívül a többi alkália és alkáli földfém: Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba. Jellemzi ezeket, hogy a fémes és szulfidos meteorit fázisban alig játszanak szerepet, az ultrabázisos kőzetektől (szilikát-meteoritoktól) kezdve hirtelen viszonylag nagy mennyiségben jelentkeznék, és tovább legfeljebb lassú emelkedéssel rendszerint a savanyú magmatit, vagy pegmatit fázisban érik el a dúsulási maximumot. Kivétel némileg a Ca és Mg, amelyek maximuma valamivel előbb: a bázisos, ill. ultrabázisos kőzetekben jelentkeznek. A litofil elemek mennyisége az utómagmás fázisban újra rohamosan csökken.

A litofil elemekre jellemző, hogy a természetben biztosan csak egyféle ionos állapotban ismeretesek, és messze túlnyomóan szilikátos ásványokban, főleg ionkötéses formában jelennek meg.

(Nehéz) pegmatofil elemeknek nevezzük a kémikusok ún. átmeneti elemeinek nagy részét, kivéve: 1. a köztük legkisebb rendszámúakat, vagyis a 4. periódusbelieket és 2. a sziderofileket. Nehéz pegmatofilek tehát: az a ritkaföldek és az aktinidák.

Könnyű pegmatofil elemek. A kémikusok ún. átmeneti elemeinek legkisebb atomsúlyú tagjai: Ti, V, Cr, Mn egy további kis geokémiai csoportot alkotnak.

A **szedimentofil** elemek csoportjába tartoznak a B, C és a halogének, némileg az N és P. valamint az O és a S. Némi rokonságot mutat ez irányban a Hg is. A természetben többnyire igen erősen változó részben negatív - vegyértékű alakban, tehát igen változékony nagysággal jelennek meg. vagyis a redoxpotenciál-változásokkal szemben érzékenyek (kivétel az oxigén). Nagyrészt erre vezethető vissza, hogy anyaguk jelentékeny része egyik magmás fázisban sem kristályosodik ki maradandóan, hanem könnyen illóként viselkednek. Ha ki is kristályosodnának, a magma redoxpotenciálja változásával nagymértékben különböző, nagyobb vegyértékű alakba mennek át. a így újra feloldódnak. Ehhez járul, hogy a szedimentofil elemek egy részének - még a legerősebben ionizált állapotban is - kicsiny az ionpotenciálja és emiatt is csak későn kristályosodhatnak. A szedimentofil elemek tehát rendkívül mozgékonyak és kémiaailag aktívak.

Ily módon anyaguk egy jelentékeny része végeredményben a vulkáni gőzökben halmozódik fel és ennek megfelelően az ásványvizeknek is jellemző elemei. Így ezek az elemek részben a magmás kristályosodás megkerülésével közvetlenül táplálják az üledékes kőzeteket. Az üledékes kőzetekben található átlagmennységük tehát nagyobb, mint a magmás kőzetekbeni átlagértékük, eltérően a többi elemtől, amelyeknél ez a két érték közelítően azonos. Ennek megfelelően legnagyobb dúsulásuk is rendszerint valamelyik üledékes fázisban jelentkezik, éspedig többnyire oly mértékben, hogy ezáltal egy-egy különleges üledékcsoportot alkotnak, pl. borátos. karbonátos. szulfátos, foszfátos. kloridos üledékeket.

Ez viszont azzal a legérdekesebb sajátosságukkal áll összefüggésben, hogy a szedimentofil elemek a vegyértéktől és ionizációs állapottól függetlenül, sőt látszólag annak ellenére is. csökönnyösen anionalkotók: még kationizálódva is anionalkotók. Ilyenkor kis kationként komplex anionok (borát-, karbonát-, nitrát-, foszfát-ion) központi elemét alkotják.

Az **atmofil** elemek közé a különleges helyzetű H-en kívül a N, és főleg a nemesgázok tartoznak, vagyis nagyjából az inert, túlnyomóan igen kis forráspontú, főleg gázalakú elemek.

Oxigén körforgalom

A legkisebb rendszámú elemek, - amelyeknek egész elektronkészlete 1—2, esetleg 3 héjban koncentrálódik, - tehát az egész két első periódus, valamint a harmadik periódus elemeinek nagy része - alapállapotban szükségképpen különböznek a két külső vegyértékű tekintetében a többi elemtől, és így geokémiaailag is meglehetősen különálló (főleg atmofil, szedimentofil és litofil) típusokat alkotnak. Ezek közé tartozik az oxigén is, hat vegyértékelektronja alatti dublett héjával. Ezért az oxigén atmo- és litofil átmeneti, pontosabban szedimentofil sajátosságokat mutat, és alapvetően különbözik a periódusos rendszerbeli közvetlen oszlopbeli szomszédjától, a kén-től, és még inkább a távolabbi oszloptársaitól, a Se-Te-Po-tól. Különbözik ezektől többek közt: 1. sokkal negatívabb jellegében és ezzel kapcsolatban a hidrogénnel alkotott speciális hidrogénhidas csoportjaiban; 2. ugyancsak erősebben negatív jellegéből következően vegyületeinek sokkal ionosabb (a szulfidoknál kevésbé kovalens) jellegében; 3. nagyobb ionpotenciáljában, aminek következménye, hogy míg a szulfidok nagy része késői hidrotermális képződmény, addig az oxidok túlnyomóan korai magmás előkristályosodáskor keletkeznek. 4. az oxidok oxigénje kevésbé polarizálódik, deformálódik, mint a szulfidok kénje; 5. végül fontos különbség, hogy az oxigénnek a természetben csak kétértékű, míg a kén csoportnak 4- és 6-értékű alakjai is vannak. Ez a sajátosság részben arra vezethető vissza, hogy az oxigén anionosodva stabilis oktetthéjává válik, míg kationosodva kevésbé stabilis dubletthéjára lenne, viszont a kén mind 6-értékű kationos, mind 2-értékű anionos állapotban stabilis oktetthéjára.

Az oxigén a nagyszámú kationalkotó elemmel szemben a kevés anionalkotó legfontosabbja. Innen érthető, hogy a kristálykémia egyik legjelentősebb alapfogalma a

kationok koordinációs száma, gyakorlatilag túlnyomóan a közvetlen oxigén-szomszédok számát jelenti. A földkéreg mintegy 2000 ásványfajtája közül legalábbis 1200 tartalmaz oxigént. Ezt nagy kémiai aktivitása teszi lehetővé, minek következtében az elemek nagy részével közvetlen természetes vegyületeket hoz létre.

Az oxidos és kettős oxidos ásványokban 1, ill. 2 kation alkot az O^{2-} anionnal meglehetősen ionos kötésjellegű vegyületet. Az oxisókban, tehát a komplex oxigén-anionos vegyületekben (szilikátok, foszfátok, szulfátok, karbonátok stb.) viszont az RO_4 , ill. RO_3 csoport kötése lényegileg kovalens, míg ennek a kationhoz kapcsolódása ionos jellegű. Ez elektrosztatikailag közelítően úgy értelmezhető, hogy ha a központi kation töltése (vegyértéke) nagyobb, mint a vele közvetlenül kapcsolódó oxigén-ionok száma (pl. CO_3 , PO_4 , SO_4), akkor az oxigén ehhez a központi ionhoz erősebben kötődik, mint az ásvány más kationjához.

A földkéregbeli vegyületképzés és vegyérték-háztartás szempontjából tehát döntő jelentőségű az oxigén jelenléte. A Föld geokémiai fejlődésének is legfontosabb folyamata az oxigénmigráció.

E roppant fontossága ellenére is az oxigén mennyiségi viszonyait eddig kevésbé ismerjük, mert mennyiségét a kőzetekben még ma is alig lehet közvetlenül meghatározni, noha kísérletek ez irányban már történtek. Ez idő szerint tehát az oxigén mennyiségét legtöbbször az oxidos alakban felírt elemzéseknek egyes ionokra való átszámítása alapján adják meg. Ennek az átszámítási eljárásnak az eredményeit azonban többféle hibaforrás terheli. Az eredmények kifejezhetők súly-, térfogat- és atom %-ban. Geokémiailag nyilván az utóbbi a legszemléltetőbb.

Egy másik, éspedig elvben pontosabb lehetőséget nyújt a kőzet %-osan meghatározott ásványos összetételéből az ásványok röntgenográfiaiban is meghatározott képlete alapján számítani az oxigénmennyiséget.

Van egy harmadik lehetőség is az oxigén szerepének megvilágítására: az oxidációs fokok kiszámítása közvetlenül a kőzet kémiai elemzésének egyes adataiból, elsősorban a ferri- és ferrovassal, esetleg a mangano-mangani-ion, vagy pedig a kén különböző vegyértékű formáinak (pl. S és SO_3) arányából. Ez azonban nem az oxigén mennyiségét adja, hanem a kőzetet ért redoxpotenciál hatásokra jellemző. Ennyiben elsősorban ugyancsak a jelenlévő oxigén-mennyiségtől is függ.

Megállapítható, hogy az oxigén nem szűkebb értelemben vett litofil és nem is atmofil, hanem szedimentofil: az üledékek átlagában éri el az oxigén és az Fe-érték is a maximumát.

A vízöv és a légkör összes oxigéntartalma csak 1-2%-a a felső kéreg-részben lévő ferroferri különbség oxigén-többletének. Az atmoszféra oxigén-tartalma pedig csak mintegy ezredrésze a hidroszféra oxigéntartalmának.

Litofil, ill. szedimentofil az O^{2-} -anion. A levegő szabad oxigéngáza viszont molekulakötésű, vagyis a semleges O-atom már atmofil jellegű. Az oxigén esetében is érvényesül tehát a vegyérték-szabály: a földövekben felfelé haladva a kisebb rádiuszú, nagyobb ionizációs fokú atomfajták jelentkeznek.

Azt gondolhatnánk a vegyértékek fokozatos növekedése alapján, hogy a Földben az oxigéntartalom felfelé többé-kevésbé fokozatosan növekedik, egészen a szilárd kéreg felső határáig. Valószínűleg azonban az oxigén-tartalom a szilikát burokokban hirtelen nagy mennyiségben - csaknem 50%-ban - jelenik meg és azután egészen a szilárd kéreg felső határáig kevésbé emelkedik.

Nemcsak a földkéregnek, hanem a meteoritok átlagának is leggyakoribb eleme, noha a vasmeteoritokban és így feltételezhetően a vasmagban nincs oxigén. Az összes meteoritokra vonatkoztatva mennyisége 32,3 súly%. A külső földkéregnek pedig 46,6 súly%-át adja, ami atomtérfogatban 91,8%-nak felel meg. Tehát a földkéreg lényegileg oxigénrács, amelynek hézagjaiban rejtőzik az összes többi atomfajta; vagyis a litoszféra, ill. az egész szilikátburok

lényegileg **oxiszféra**.

A különféle **magmás** kőzetekben az oxigén mennyisége nem nagymértékben különbözik egymástól: a maximum a gránit-pegmatitos fázisban jelentkezik, utána az oxigéntartalom csökken, csak a felszínközeli hidrotermákban nő újból, de ez már nyilván exogén hatásra történik. Innen érthető, hogy a magma-provinciák különböző kőzeteinek oxigéntartalma csaknem állandó.

Az oxigéntartalom és azzal párhuzamosan a vasoxidációs-értékek átlaga is lényegesen csökken a hidrotermális fázisban. Ez a ferrioxid csekély oldhatóságára vezethető vissza, aminek következtében a kevésbé savanyú hidrotermális oldatokban csak kevés ferrivas lehet jelen. E tényező mellett azonban felfogásunk szerint más, jelentékenyebb tényező is közrejátszik, éspedig elsősorban a szabad oxigén anionok viszonylagos mennyiségének csökkenése. A hidrotermális stádiumban ui. az előzőleg nagyrészt OH- és H-ra - sőt még nagyobb hőmérsékleten O- és H-ra - disszociált ionok mindinkább vízzel egyesülnek, az így a szabad O koncentrációja átmenetileg lényegesen lecsökken.

A **mállás** lényegileg a redoxpotenciál hirtelen növekedésével kapcsolatos oxidáció. A levegő oxigénje igen aktív, és így a málláskor a legtöbb szilárd termék O-tartalma növekedik. Oxigénhiány esetében az Fe és Mn kétvegyértékű formában található, és igen mozgékony a Föld felszínén. Oxigénfelesleg, ill. szabad oxigén jelenlétében a vas 3-, ill. a mangán 4-értékű alakban jelentkezik, és kevésbé mozgékony: szilárd alakban kiválik, leművelhetővé felhalmozódik.

A vas a legnagyobb oxigénfogyasztó, kisebb mértékben pedig a mangán és a kén, amelyek oxidjaiban, illetve a szulfátokban így a levegő fosszilis oxigénje raktározódik.

Minthogy a Föld felszínén Goldschmidt számítása szerint 160 kg/cm^2 magmás kőzet mállott el üledékké, ehhez $0,25\text{—}0,56 \text{ kg/cm}^2$ oxigén volt szükséges. Ezzel szemben az atmoszférában lévő oxigén jelenlegi mennyisége $0,23 \text{ kg/cm}^2$. A mállás tehát nagy oxigénfogyasztást jelent az atmoszféra O-készletéből.

Az üledékek a növekvő oxidációs fok szerint osztályozhatók.

A légköri oxigénnek három formája jelentkezik: az aktív (kötött) O, az O-gáz (O_2) és az ózon (O_3). Az O_3 -mal nagyobb oxidáció érhető el, mint a közönséges oxigéngázzal. Az atmoszférában feltételezhetően kb. 30 és 50 km közti magasságban egy összefüggő, ózonréteg van, amely az ultraibolya sugarak nagy részét visszatartja (ózonernyő). Éppen az ibolyántúli sugarak hatására keletkezik az ózon nagy része.

A légkör O-tartalmát lényegileg az élet szabadította fel. Eleinte azt gondolták, hogy az életműködés nem szabadít fel oxigént, hanem csak oxigén-körforgalmat jelent. Az ősatmoszférában oxigén még nem lehetett, mert azt a felszínre jutó kén és vas felhasználta. Az oxidált kéreg keletkezésekor, tehát csak 1500° alatt indulhatott meg az oxigén felhalmozódása az atmoszférában azáltal, hogy a víz hidrogénre és oxigénre disszociált. Azóta azonban a mállás a nagy mennyiségű oxigént, nyilván az egész disszociációs oxigént felhasználta. A mai levegőbeli oxigén tehát nem lehet disszociációs oxigén, hanem az a földtani idők folyamán szabadult fel. Minthogy pedig vulkáni gőzök szabad oxigént alig tartalmaznak, ezért el kell fogadni azt a feltevését, hogy a levegő összes szabad oxigénjét a növényi fotoszintézis hozza létre.

Vernadskij elmélete a következő: az asszimilált C nagy részé CO_2 -vé oxidálódik ugyan a szerves anyagok bomlásakor, de egy viszonylag kis hányada tőzeggé-kőszéné-antracittá, grafittá alakul, és az ennek megfelelő oxigén jut a levegőbe feleslegként. Vernadskijnak ezt a feltevését Goldschmidt számításai is igazolják. Az oxigén mennyisége így fokozatosan nő. Ez az élet fejlődésére is visszahat, de a kőzetek keletkezését is befolyásolja.

A zöld növények megjelenése óta a szabad oxigén mennyisége a Földünkön meglehetősen állandó. Ugyanis az oxidációs folyamatok hozzávetőleges egyensúlyt tartanak a

szabad oxigént termelő folyamatokkal. Ilyen szabad oxigént termelő folyamat a Föld felszínén az asszimilációs fotoszintézis, a szerves vegyületek és a változó vegyértékűek redukciója a Föld mélyében és (a gyakorlatilag kis jelentőségű) oxigén felszabadítás a vízből a radioaktív anyagok hatására.

Az oxigén tehát döntő fontosságú biofil elem is. Minden élőlény nagy mennyiségű oxigént tartalmaz. Szabad oxigén jelenléte pedig, az obligát anaerob mikroorganizmusokat kivéve, minden élőlény számára életfeltétel. Fontos annak szemmel tartása is, hogy az élet számára nem a kötött, hanem a sokkal kisebb mennyiségű szabad oxigén a döntő. Biogeokémiai folyamatok túlnyomóan csak szabad oxigén jelenlétében lehetségesek.

Metamorfóziskor az oxigén egy része ismét kiszorul a kőzetekből, és visszakerül az atmoszférába főleg széndioxid és víz alakjában. Az oxigén-migráció tehát a hidrogén vándorlásával együtt a metamorfózis legfontosabb folyamata. A pH és a kőzetek oxigéntartalma valószínűleg határozott összefüggésben áll a nyomással és a hőmérséklettel.

Végző eredményben a földfelszíni fejlődést mind a szervetlen, mind a szerves világban elsősorban az oxidációs fok növekedése jellemzi a geológiai idők folyamán. A Föld felszínén ugyanis az üledékes kőzetek mennyisége mindinkább növekedik, és ezzel emelkedik a felszínen az O-ben gazdag vegyületek mennyisége és a levegő O-tartalma. Az oxidációs fok, ill. redoxpotenciál növekedése a Föld legmagasabb öveiben olyan módon történik, hogy az eredetileg a mélyben kis koncentrációban elszórt oxigén mindinkább a Föld felszínére migrál és ott koncentrálódik. A földövek elkülönülése ma is folyamatban van, és pedig főleg H- és O-migrációs formában.

Ha még tekintetbe vesszük, hogy az oxigén anionalkotó szerepe mellett az összes többi anionalkotó együttvéve is eltöprel, mindebből világos, hogy a Föld geokémiai fejlődésének és öves elkülönülésének döntő jelensége az oxigén-vándorlás. A vegyérték-szabály elsősorban az oxigén eloszlási viszonyait fejezi ki, és amikor a vegyérték-szabályt a geokémia döntő tényezőjének mondjuk, ezzel egyszersmind az oxigén különlegesen fontos geokémiai szerepét is hangsúlyozzuk. A legtöbb geokémiai folyamatban részt vesz. Vegyületeinek, főleg a víznek és a széndioxidnak számos földtani elsősorban üledékes kőzettani hatása közismerten óriási.

Különösen a légkörbeli szabad oxigénnek (O) van rendkívüli szerepe a Föld történetében; pedig mennyisége csak egy tizedred része a szilárd vegyületekhez kötött oxigénnek, vagyis. az összes oxigén 99,99%-a kötött, és csak 0,01%-a szabad.

Az O-izotópok közül leggyakoribb (99,76 %) a 4 q típusú O^{16} , sokkal kevesebb az O^{18} (0,2%) és még kevesebb az O^{17} (0,04%). A levegőben több O^{18} van, mint a tenger vizében, míg az édesvizek O-tartalma közepes. Utóbbiak kb. egyezik a különböző korú karbonát-kőzeteké is, míg az ásványhidrátok vízének O^{18} -tartalma ennél kissé nagyobb.

Hidrogén körforgalom

A legkisebb atomsúlyú és rendszámú elem; minden más elem építőköve a **hidrogén**. A hidrogénnek egy vegyértékelektronja van, a annak leszakadásával H^+ proton keletkezik. Ez szerepel jellemző ionként az oldott savakban. A lúgot pedig a régi fogalmazás szerint a hidroxil-(OH)csoport jellemzi. A proton mérete, sugara rendkívül kicsi, és így polarizáló képessége igen nagy. A hidroxil-csoportban a H^+ által polarizált oxigénanion van. Itt a proton az oxigén elektronfelhőjében csaknem eltűnik, ezért az OH sugara (1,33 Å) alig különbözik az oxigénétől (1,31 Å).

Mivel a hidrogénnek csak egy elektronpályája van - az 1s pálya - ezért a stabilis He-szerkezetet vagy az elektronpáros kovalens kötéssel, vagy egy külső elektron felvételével, tehát H^- -anionná alakulással érheti el. Kovalens kötés szerepel például a hidroxil-csoportban és a H_2 -gázban. H^- -anion szerepel viszont például az alkáliák és földalkáliák sószerű hidridjeiben és a szerves vegyületek nagy részében, közvetlenül a C-hez kötve.

A hidrogénnek van egy sajátos, valószínűleg kovalens-ionos átmeneti kötési formája is, az ún. hidrogénkötés vagy hidrogénhid, ami a hidrogén egyvegyértékűsége ellenére is két, rendszerint erősen elektronegatív atomot kapcsol össze. Az ilyen kötés főleg erősen polarizáló (nagy ionpotenciálú) kation mellett, - pl. C^4 szerves vegyületekben - jelentkezik.

A hidrogén a természetben leggyakrabban az oxigénhez kötődik víz (jég), hidroxil-ion, hidronium-ion (H_3O^+) és kristályos hidrátok alakjában. A töltések rendszerint tetraédereken rendezkednek el. A kristályos hidrátokban tehát gyakran (pl. $BeSO_4 \cdot 4H_2O$) a kristályvízmolekula egyik oldalán a komplex oxianion két O-atomja, másik oldalán a kationok helyezkednek el.

A szerves világban azonban a hidrogén főleg a C-hez kapcsolódik. A szerves anyag bomlásakor felszabaduló H pedig H_2S és CH_4 alakjában távozik, és ezzel erősen csökkenti a redoxpotenciált.

A hidrogén a legmobilisabb atomfajta, a magmás, metamorf és üledékes elemigráció fő tényezője, részben víz alakjában. Jelenléte a kristályosodás menetét erősen változtatja. Kozmikus gyakorisága viszonylag is óriási. A Nap atmoszférája 80%-ban H-ből áll. A világrendszer összes kationjainak mennyiségét a hidrogén-atomok, ill. protonok száma feltételezhetőleg legalábbis ezerszer meghaladja. A kozmikus energiának nagy része a H-nek He-má való átalakulásából származtatható.

A Földben túlnyomóan szedimentofil, továbbá atmo- és biofil szerepű. Rendszerint 1-értékű kation - proton - alakjában jelentkezik a vízben és a H-tartalmú ásványokban. Anionos H-vegyület (hidrid) természetes ásványként nem ismeretes.

Mennyisége a Földben a kozmikus mennyiséghez képest igen kevés. A meteoritok némi hidrogént, úgy látszik, főleg metán és kénhidrogén vegyületek alakjában tartalmaznak, a földi hidrogén túlnyomó része pedig vízként megkötve az óceánban található. Csak elenyésző kis mennyiségű ehhez képest a levegőben levő szabad hidrogén. A hidrogén legfontosabb ásványa tehát a víz, ill. a jég. Az üledékes kőzetekben levő víz összes mennyisége a hidroszféra vízmennyiségének kb. 2%-át teszi ki Goldschmidt szerint: a hidroszféra H-mennyisége $282,7 \text{ kg/cm}^2$, a 160 kg/cm^2 magmás kőzetből származó, üledékekben levő összes H viszont csak 6 kg/cm^2 .

A **magmás** első kristályosodásban még nem, de a főkristályosodás vas-magnézium szilikátjainak későbbi ásványaiban (amfibolok, biotit) már a hidrogén is kristályosodik. A magmamaradék kristályosodásában azonban a hidrogén koncentrációja annyira megnövekedik, hogy most már alumoszilikátokban is kikristályosodik (muszkovit). A pneumatolitos és hidrotermális oldatok ugyanis túlhevített vizes oldatokként tekinthetők.

Nagyobb mennyiségben a hidrogén az ásványokban és általában a hidratációs folyamatokban már csak az oxigén jelentékeny felszaporodása után, a Föld felszíne közelében jelenik meg. A hidratáció feltétele tehát az előzetes oxidáció. A hidrogén, ill. a vízgőz legnagyobb része azonban a magmából a kritikus állapot feletti gőz alakjában lövelődik ki. A vulkáni gőzök átlag 10%, de néha 90%-nál is több vízgőzt tartalmaznak. A termális vizek egy része a vulkáni vízgőzzel együtt szintén juvenilis eredetű lehet, noha ezekben kétségtelenül igen nagy szerepe van a felszíni vadózus eredetű reszurgens víznek is. A földi víz mennyisége jelenleg is növekedik a vulkáni exhalációs vízgőzzel.

A felszálló, ill. keringő vizes oldatok hatására a kőzetek egy része már a mélyben hidratálódik és szerpentin, szericit, zeolitok képződnek.

A **Föld felszínén** játszódik le a víz legfontosabb geológiai szerepét jelentő vadózus körforgalom, mint a fizikai és kémiai mállás döntő tényezője. A kémiai mállás lényegileg a hidratációval kapcsolatos oxidáció. Így keletkeznek az exogén kőzetekben oly fontos hidroszilikátok, agyag-ásványok, továbbá számos kristályvíz- és OH-tartalmú só (gipsz stb.), valamint a bauxit-csoport meg más oxidos-hidroxidos ásvány. A vízi üledékek lerakódáskor nagy mennyiségű vizet zárnak magukba. A tőzeg víztartalma például kb. 90 % lehet.

A hidrogén a legjellemzőbb biofil, atomszázalékosan az élő anyag legnagyobb mennyiségben szereplő eleme; a kőolajban és a földgázban is a hidrogén mennyisége több mint 50 atom%.

A hidrogénnek 3 izotópja van: az 1-es tömegszámú közönséges hidrogén H^1 , a 2-es tömegszámú deuterium H^2 , vagy D , és a hármas tömegszámú radioaktív tritium H^3 . A deuterium a közönséges hidrogén mellett csak mintegy 5000-ed részben van jelen, míg a tritium csak egészen elenyésző nyomokban. A tritiumot főleg mesterségesen a deuteriumnak deutronokkal való bombázásával állították elő: $D^2 + D^2 \rightarrow H^1 + H^3$.

A deuterium főleg a kőolajban koncentrálódik, de a párolgás következtében bizonyos mértékig az állóvizek felületén is megszaporodik, ezért ezek sűrűsége kissé nagyobb, mint a folyóvizeké.

Vas körforgalom

A vas a földkéregnek az oxigén, szilícium és alumínium után következő negyedik, az egész Földnek pedig feltételezhetően leggyakoribb, kb. 37%-ban előforduló eleme. Ennek következtében ásványainak száma is igen nagy: 170. A Föld belső magja lényegileg vasból és nikkeltől áll, az oxid-szulfid héjban is igen nagy szerepe van, a szilikátos kéregben pedig az első kiválások közt a vasvegyületek uralkodnak, sőt a későbbi kristályosodás termékei közt is fontos szerepet játszanak.

A vas leggyakoribb megjelenési módja a termésvas, fémes kötésben, ill. ötvözet alakjában (pl. földi vasmag). Fémes termék (nulla vegyértékű) állapotban a vas sziderofil. A földkéreg magasabb öveiben azonban könnyen ionizálódik: a két külső s , esetleg egy belsőbb d elektron leválásával két-, ill. háromértékűvé kationizálódik: a kétértékű vas kovalensebb kötésben szulfofil, ionosabb kötésben oxifil, a háromértékű típusosan oxifil.

A vas kétértékű ionrádiusza a kétértékűek közt leginkább a Co , (Ni) , Zn , Mn , Mg -éhoz hasonlít, és így azokkal léphet izomorf helyettesítésbe. Minthogy a vas leggyakoribb alakjaiban, fémes állapotban és a 3-értékű ionként a Co , Ni , Ti , V , Cr és Mn -nal izomorf módon kapcsolódhat, ezeket az elemeket foglalják össze vas-csoport néven.

A vasnak rendkívül nagy szerepe van, mint energia-hordozónak. A vas ui. a legfontosabb változó vegyértékű elem. A legfeltűnőbb migrációs folyamat, az oxigén mennyiségének megváltozása is főképp az Fe^{3+}/Fe^{2+} arány változásával történik. Így a vas a legnagyobb oxigénfogyasztó.

A magmás kristályosodás közben az Fe^{2+} mennyisége fokozatosan csökken az Fe^{3+} javára. A redoxpotenciál tehát a hőmérséklet csökkenésével nő. Az Fe^{3+} mennyisége azonban meglehetősen állandó marad, mert az Fe^{3+}/Fe^{2+} arány az Fe^{2+} fogyása miatt növekszik. Az Fe^{3+} tehát a stabilabb ion-forma a Föld felszínén és annak közelében.

Nagy gyakorisága következtében a vasnak a kőzetképződés csaknem minden fázisában lényeges szerepe van.

Magmás kiválásként a többi sziderofil elemmel együtt oxid, majd szulfid alakban már az első kiválások közt szerepel. A vas korai kiválását egyrészt viszonylag nagy ionpotenciáljára, másrészt arra vezethetjük vissza, hogy nagy feleslegben van a többi elemmel szemben.

Az ultrabázisos kőzetekben és az előkristályosodásban a vas főleg krómmal válik ki kromit $FeCr_2O_4$ alakjában, túlnyomóan tehát 2-értékűen.

Bázisos kőzetekben a vas főleg titánnal, vanádiummal együtt kristályosodik effuzív kőzetekben (bazalt) magnetitként (Fe_3O_4) 72,4% Fe-vel. Az FeO pedig a hematitot magnetitté alakítja, vagy szilikátokat alkot.

A nagyobb oxidációs fokú savanyú magmákból a vas folyósmagmás első kiválásként gyakran hematitként Fe_2O_3 (70 % Fe) - tehát tiszta ferri-vegyületként - kristályosodik.

A magma főkristályosodásakor a vas a magnéziummal együtt szilikátokat, először olivint $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, majd piroxént $(\text{Fe, Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ alkot. Ezek izomorf sorában nagyobb ionpotenciáljának megfelelően először a Mg-ban gazdag tag kristályosodik, és csak a későbbi kristályosodási termék válik vasban mindinkább gazdaggá. Ekkor azonban a magma víztartalma már elegendő ahhoz, hogy OH-tartalmú vegyületek is kikristályosodjanak. A nagyobb ionpotenciálú vassal a kisebb ionpotenciálú OH olyan ásványokat (amfibol, biotit) alkothat, amelyek vegyületpotenciálja egyenlő a vízmentes Ca-Na-K alumoszilikátokéval: a földpátokéval, úgyhogy a víz itt az Fe-tartalmú színes szilikátokhoz, nem pedig a Ca-Na-K-tartalmú szintelen szilikátokhoz kapcsolódik. (Utóbbiakkal a víz csak jóval később, az utómagmás fázisbeli még csekélyebb energiaszinten kristályosodik: zeolitok, muszkovit, szericit.)

Alkáli magmákban a vas oxidálódva és újra kioldódva a kristályosodás végén és részben a pegmatitokban válik ki végérvényesen alkáli-amfibolok és piroxének alakjában.

A savanyú kőzetekkel (gránit, szienit) kapcsolatban részben nagy önálló tömegben is megjelenik. Ilyenkor foszforral és fluorral együtt válik ki, és apatitos $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl})$ magnetit tömegeket alkot (Észak-Svédország). A könnyen illó alkotórészek ezt a vasas olvadék-oldatot hosszú ideig hígfolyós állapotban tarthatják, és így az érc csak kb. hidrotermális hőmérsékleten kristályosodik. Az ilyen fajsúly szerint koncentrált, sokáig hígfolyós tömegek később kipréselődhetnek, és hatalmas tiszta oxidos vasérc-tömeget hoznának létre.

A magmában levő vasnak jelentékeny része már folyós állapotban elkülönül a szilikát-olvadékban oldhatatlanná váló szulfidos magmában. Ezért a szulfidos magma legfőbb ásványai vasszulfidok: pirrotin FeS (ill. gyakorlatilag $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$) (60,4% Fe) és pirit FeS_2 (46,6% Fe).

A kevésbé oxidált szulfidos vasércben a kevésbé nemes, kisebb ionizációs feszültségű Ni és Cu, a valamivel erősebben oxidált ultrabázisos szilikátos kőzetekben a nemesebb, nagyobb ionizációs feszültségű Pt-fémek és az arany dúsulnak. Valamivel erősebben oxidált fokon Ugyanis a Ni és Cu kétértékűvé válva szulfidos alakban megy át; egyedül a Pt-fémek és az Au maradnak tovább is színesfémek alakban, miért is e legnemesebb fémek színállapotban többnyire végérvényesen viszonylag feldúsulva kiválnak.

Csaknem minden hidrotermális érc-telérben található vasszulfid (pirit FeS_2). A hidrotermális ásványok közt gyakori a sziderit FeCO_3 is. Az ugyancsak a hidrotermalitokban gyakori vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ inkább másodlagos ásvány.

Különösen sok vas válik ki hidrotermálisan, ha a vastartalmú oldat a könnyen oldható mészkővel lép érintkezésbe. Ilyenkor érctelepek keletkeznek, főleg oxidos vas-ásványokkal, amelyek oxigénje magából a mészkőből, annak CO_2 -jéből származik,

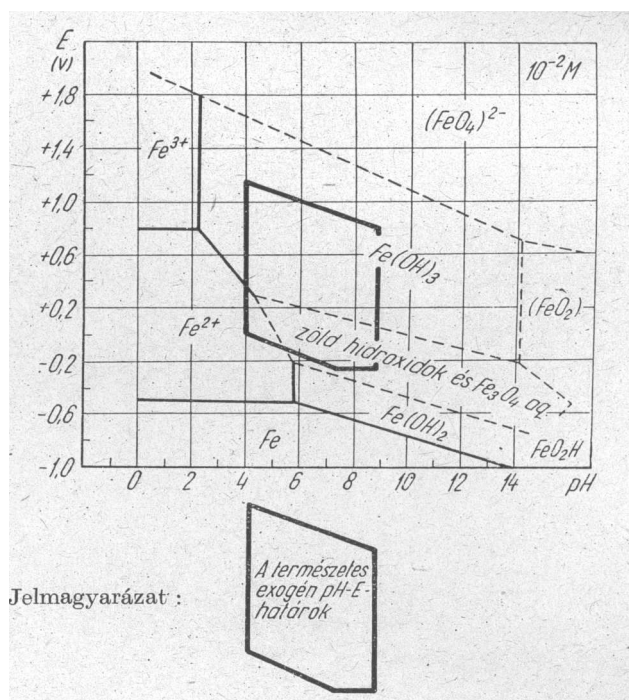
A vulkáni gőzök (exhalációk) is tartalmaznak Fe-t.

Az oxidációs mállási övben számos Fe^{2+} - Fe^{3+} ásvány keletkezik.

Míg a magmás kőzetekben túlnyomóan $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$, addig az üledékesekben fordítva. Míg a magmás kőzetek átlagában a vasoxidációs fok $(2\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{FeO}$ 1,4, ill. 1,6, addig az üledékes kőzetekben 3,33, és pedig az agyagos kőzetekben 3,26, a homokosokban 7,1.

A vas megjelenési formáit a pH és E (redoxpotenciál) függvényében az alábbi ábra szemlélteti, 10^{-2} M hígításra vonatkozóan. Ebben a vastag vonalakkal körülvett mező a Föld felszínére leggyakoribb pH-E-állapotokat mutatja. Az ábrából látható, hogy a fém vas-állapot csak igen csekély redoxpotenciálon: 10^{-2} M hígításban - 0,44 volt alatt lehetséges, így főleg csak a Föld mélyében, de nem a Föld felszínén. Oldott Fe^{2+} -ion, $\pm 0,78$ volt felett, Fe^{3+} -ion csak nagyon savanyú közegben létezik. A vas kiválásának tehát a lúgos közeg és oxidációs viszonyok kedveznek. Az Fe^{3+} -ion már pH 2,2-től kezdve kiválik $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadékként, az Fe^{2+} pedig hasonlóképp $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ként pH 5,5-től kezdve, teljesen pedig pH 7-nél. A felszíni viszonyok közt így túlnyomóan az $\text{Fe}(\text{OH})_3$ válik ki, amiből limonit

ásványok (FeOOH) képződnek. Természetes viszonyok közt szabad Fe^{3+} ion nem is marad meg.



Ábra. A vas pH-E diagramja (Charlot után kiegészítve)

A savanyú és kevésbé oxidált, vízben oldható és szállítható vas tehát kiválik lúgosító és oxidáló hatásra.

A vas az üledékes kőzetekben sem oxidálódik tovább háromértékű ferri-állapotnál. Ha tehát szabad oxigénnel találkozik a vasoldat, akkor ferrihidroxid alakban kicsapódik, és abból limonit keletkezik anélkül, hogy az később, az oxidáció tovább növekedésekor instabillá válna.

A vas csak kivételesen, főleg a podzoltalaj-képződés extrém savanyú, mészmentes, nedves és viszonylag hűvös klimatikus viszonyai közt kerül nagy mennyiségben oldatba. Szállítására különösen a lassú folyók fenekének oxigén-szegény vize alkalmas. A kétértékű vas bikarbonátként oldódik. Minthogy a természetes szellőző vizek redoxpotenciálja 0,25—0,30 körül van, ahhoz, hogy ily körülmények közt $5 \cdot 10^{-5}$ mol-koncentrációban oldott vas lehessen jelen, pH 5 - 6 szükséges, holott a folyók savanyúsága nem-meszes vidéken is többnyire pH 6,5—7. A folyók vizében mindössze átlag 0,73 mg/l oldott vas van, és pedig télen átlag több mint nyáron, mert az oldott Fe-t főleg a folyókat télen tápláló talajvíz szolgáltatja, nem pedig a csapadékvíz, amely inkább nyáron táplálja őket. A pH 6,5—7 savanyúságú átlagos folyók és tavak vizéből a vas nagy része $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ként kicsapódik, és igen finom lebegő iszapként szállítódik. A lebegő iszap átlag 2-7 % Fe-t tartalmaz. Az $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a folyóvízben nem stabil, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -re és Fe^{3+} ionra disszociál.

A vas főleg humát alakban, kolloid oldatként vándorol. Az Fe^{3+} humátot a mikroorganizmusok bontják el, és hoznak létre belőle limonitot. Így, részben bakteriális, részben a pH növekedésének kémiai is kicsapó hatására jönnek létre a karsztvasérc és a babérc a szárazföldön a gyeptvasérc vagy mocsárérc pedig a mocsarakban. Ezek limonitos főásványai a goethit vagy túvasérc, $\alpha\text{-FeOOH}$. Az EK-bajorországi alsókrétakori karsztvasérc vasanyaga az ekkor a szárazföldre kiemelkedett cseh-hercin tömegből származik, és valószínűleg humátok (fekete-víz) alakjában került a bajor jura mészkövek karsztos felületére, melyen nyilván annak semlegesítő, ill. lúgosító hatására, valamint a

semlegesített közegben elszaporodó baktériumok közvetítésével csapódott ki.

Altalában erősebb oxidáció, például szabad oxigén hatására is a vas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ként kicsapódik, a így az oxiditokban, a bauxitokban meg az oxidos mangánércekben is főleg limonitként erősen felhalmozódhat; ezek esetében is felmerült a bakteriális közreműködés lehetősége.

A mocsarak oxigénmentesebb középső és mélyebb részeiben a vas ferroalakban válik le finom eloszlású szideritként (fehéérc). Oxigén hiányában gyakran vasszulfid keletkezik, részben már a lerakódáskor (szapropél), de részben csak redoxpotenciál-csökkenéskor (jüttja). Így keletkeznek a mikroszkópos pirit- és markazit-gömbök homokkőben, agyagban, mészkőben, kőszénben, valószínűleg bakteriális közreműködéssel képződött hidrotroilitből ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) és melnikovitből (FeS_2).

Máskor, főleg iszapos helyeken a mocsarokból a vas vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ alakjában válik ki, főleg agyagásványokkal együtt (kékföld), ha H_2S -öv nem fejlődik ki.

A tengerben (pH 8,1— 8,4) a lúgos közeg miatt az oldott vasnak túlnyomó-részben ki kell válnia, a így a tengervízben már alig van oldott Fe: 0,002—0,02 g/t. A vasnak van az eredeti kőzetből a tengervízbe legkisebb (0,00007) átviteli százaléka az összes fontosabb elemek közt. A vas itt nagyjából kolloid és lebegő anyagként van jelen.

A mélyebb tengerek vizében azonban a pH kb. 7-re csökken és a redoxpotenciál is csökken, a így az oldott Fe mennyisége kissé nőhet.

A vas az édesvízi és tengeri üledékekben egyaránt főleg a legfinomabb szemnagyságú osztályokban, ill. üledékekben halmozódik. A hévforrásokból származó Fe-oxiditokat nagy tisztaság, kevés adszorbeált anyag jellemzi.

Minthogy a vas nagy része a tengervízből annak rendszerint 8,0— 8,6 pH-ja következtében azonnal kiválik, következésképp a Föld történetének bizonyos időszakaiban (karbon, jura, harmadkor) nagy mennyiségben keletkező, gyakorlatilag rendkívül nagy jelentőségű kémiai vasas üledék túlnyomóan tengerpartközeli képződmény. Főleg trópusi és szubtrópusi nedves klímában a partok közelében, ill. tavi időszakok kezdetén keletkeznek. Ennek alapján feltételezhetőnek látszik, hogy ilyenkor a mozgékonyvá vált vas előzetes szárazföldi halmozódás után a meleg nedves klímában bőségesen keletkező szerves anyagok bomlási humuszsavának hatására. Savanyú és redukáló (kis E_h -jú) oldatok alakjában, talán vashumátként került a tengerbe, amelynek nagy tömegű lúgos vize a vasat még a partok közelében kicsapta. Az üledékes vasérc képződésében vasban gazdagabb talajvíz, vagy vasban gazdag hidrotermák-fumarolák közreműködését is rendszerint feltételezhetjük.

A tengeri vasérc vasanyaga nem származik szükségképpen közvetlenül a kontinensekről, hanem kioldódhat a kontinentális eredetű iszaptól utólag a tengerben is, részben az első lerakódás után újra mozgatva, az üledékképződési hézagok keletkezésével kapcsolatosan.

Meleg és hideg tengeri áramok találkozásánál a mikrofauna tömeges pusztulása következtében olyan redukciós közeg áll elő a tengerfenéken, amelyből glaukonit keletkezik.

Vas (és mangán) konkréciók keletkeznek a jelenlegi tengerekben, például az Északi-tengerben, valamint Karélia tavaiban ott, ahol a szerves élet visszaszorul, és a víz egyidejűleg gazdag oxigénben meg széndioxidban.

Gyakori a vasérc szalagos váltakozása kovás rétegekkel. Ezt a pH váltakozása okozhatja: a pH növekedése a vasérc (ferrioxidok) kiválásának, csökkenése a kovának kedvez. A pH ritmusosan változhat például a folyóvizek mennyiségének évszakos változásával: a pH csökken a tengeri medencében, ha a folyóvízi hozzáfolyás megnövekedik (tehát tavaszkor), ami a törmelékes kvarctartalmat is növelheti. .

Ha a pH csak a savanyú és semleges állapot közt változik, akkor csak kétféle szalag keletkezik (ferrioxid és kova), ha azonban a pH változás ciklusa kiterjed a savanyú és lúgos állapotokra, akkor három szalag-fajta keletkezhet (ferrioxid, kova és vasszilikát vagy vas-karbonát).

Az üledékes vasérccek többnyire Mn-tartalmúak.

A vas fontos biogén elem, mennyisége ugyan a növényi és állati testsúlynak többnyire csak néhány 0,001—0,1 %-a, de a magasabb fejlettségű állatok vérében hemoglobinként az oxigénszállításban vesz részt. A hemoglobinban egy porfirin származék van. A növények és állatok légzésében a vas katalizátorként is szerepel.

A baktériumoknak döntő szerepük van a pirit-markazit-gömbök képződésében. Ezeket bakteriopiritnek, ill. bakteriomarkazitnak nevezhetjük. A kőszénközetek savanyú lerakódási közegében markazit, míg a tengeri agyagos kőzetek semleges és lúgos közegében pirit keletkezik.

A kőzetmetamorfóziskor a ferrivegyületek már csak a Föld felső kéreg-részében stabilisak. Lefelé haladva mindinkább ferrovegyületekké (végül színvassá) redukálódnak. A kovavasércből ily módon hematit + magnetit + kvarcból álló kőzet keletkezik. Az átkristályosodáskor keletkező hematit is csak a földkéreg felső részében stabilis, mélyebben magnetitté alakul át. Az üledékes vasérccek átalakulása rendszerint jelentékeny endogén vaskoncentrációval jár; így a szideritnek magnetitté átalakulásakor a Fe-tartalom 48%-ról 72%-ra emelkedik.

Vas a talajban

A vas harmadik leggyakoribb elem kőzetekben és ásványokban. A legfontosabb ásványai a hematit (Fe_2O_3) és magnetit (Fe_3O_4), és a hematit hidratált alakja, a limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), valamint a pirit (FeS_2). A talajoldatban a Fe két alakban tud létezni, ezt a redox feltételek határozzák meg. Anaerób körülmények között Fe^{2+} alakban van. Ez dominál a talajvízben, ahol 1,0-10 mg/L a koncentrációja. Aerób körülmények között Fe^{3+} alakban van, ekkor a Fe^{2+} instabil, és Fe^{3+} -má oxidálódik. Az Fe^{3+} -ion az Al^{3+} -ionhoz hasonlóan viselkedik, gyorsan körülveszi 6 molekula H_2O oktaédes koordinációban és $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ alakul ki.

Kőzetekben és talajokban jelentős mennyiségben fordul elő, de a Fe^{3+} -ion vegyületeinek egy része rendkívül oldhatatlan. A Fe^{3+} -vegyületek felhalmozódnak erősen elmállott talajokban és a trópusok vörös talajainak egyik legjelentősebb alkotórésze. A talajokban lévő Fe-ércek csak savanyú talajokban képesek annyira oldódni, hogy a növények szükségletét el tudják látni. Ha a talaj pH-ja 4-5 alatt van, akkor a Fe toxikussá válhat.

A vulkáni kőzetekben a vas Fe^{2+} alakjában van legnagyobb részt. A vízzel elárasztott talajokban a vas ilyen alakban marad és a nedves talajok kékes-szürke színét okozza. A Fe^{2+} -ion vegyületei közül sok rosszul oldódó van, de a Fe (III) vegyületek még oldhatatlanabbak. A Fe-hiány alkálikus talajokban jelentkezik.

Rossz drénviszonyokkal rendelkező talajokban rozsdás foltok jelentkeznek, ezt azok a Fe^{2+} -ionok okozzák, melyek oxidáló helyekre vándorolnak és ott hidratált Fe (III) oxid kiválások alakjában jelennek meg. A Fe (III) vegyületek eléggé koncentrálttá válnak egyes altalajok adott helyein és ott kicsi, kemény vas-konkréciókat alkotnak. Szélsőséges körülmények között a kicsapódott vas-vegyületek egy összecementezett réteget alkotnak a talajban.

Jó drénviszonyok között a vas nagy része a talajban Fe (III) alakjában van és ásványi részecskéken a humuszanyagokhoz kapcsolódva bevonatot képez. A Fe (III)-oxid (Fe_2O_3) vöröses színe a humusz és más talajalkotóelemekkel keverve a talaj különféle barna árnyalatait eredményezi. Ez a vas általában nem-felvehető a növények számára. Vas-hiány akkor jelentkezik, ha a talaj-ásványokból nem válnak szabaddá Fe (II)-ionok, hogy az évenként Fe (III)-má történő oxidációt kompenzálják.

Nagy pH-értékeken mind a Fe (II), mind az Fe (III) oldhatósága sokkal kisebb, mint kis pH-értékeknél. A FeOH_3 és az FeOH_2 egyaránt rosszul oldódik és nagy pH értékeknél kicsapódik. Ha a talajokat túlságosan meszezik, akkor a korábban felvehető Fe kicsapódhat.

Mivel a vas-foszfátok rosszul oldódnak, ezért mind a vas, mind foszfát hiányt okozhat és egymás hiányát is elősegíthetik.

Vas-vegyületek a P adszorpcióját és kicsapódását idézik elő savanyú talajokban. Semleges és alkális talajokban a nagy P-tartalmak csökkenthetik a Fe felvehetőségét és hozzájárulhatnak a Fe-hiányhoz.

Vas-hiányt okozhat a nagy mennyiségű Mn és Cu is, mindkettő képes a Fe (II)-t Fe (III)-má oxidálni.

Vasklorózis. Úgy vélik, hogy a vashiányt vagy klorózist a következők okozhatják: fém-ionok, mint pl. réz és mangán egyensúlyának hiánya, fölös foszformennyiségek a talajban, magas pH, sok mészes talajnedvesség-tartalom és hűvös időjárás, továbbá magas HCO_3^- szint együttes előfordulása a gyökérközegben.

Számos floridai talajon megfigyelt vashiányt valószínűleg a hosszú éveken át permetlevelekben és műtrágyákban alkalmazott réz talajbani felhalmozódása okozza. Ananászfák Hawaiiiban vasklorózist mutattak, ha mangánban gazdag talajokban tenyésztek; szerpentin kőzetek talajon természetesen egyéb növények is mutattak vashiányt a túl sok nikkelt következtében. Az Egyesült Államok Földművelési Minisztériumának tudományos dolgozói által újabban végzett kutatás két talajon kimutatta, hogy szójanövényeken vas-hiány fordult elő a növények szűk Fe : (Cu + Mn) aránya miatt.

Több évvel ezelőtt megfigyelték, hogy gyümölcsösökben vasklorózist idézett elő az öntözővíz hidrokarbonát-ionja. Ez a megfigyelés vezetett arra a nézetre, hogy a gyökerek széndioxid megkötése okozza a vasklorózist azáltal, hogy inaktiválja a vasat a növényben. A vashiány teljesen közönséges számos, lúgos és meszes talajon természetesen mezőgazdasági és dísznövényen.

További vizsgálat kimutatta, hogy a talaj nagy HCO_3^- tartalma fokozza a foszfor oldhatóságát és ennek az elemnek nagy felvételét okozza, amely akadályozza a vas-anyagcsere a növényben. Az Egyesült Államok Földművelési Minisztériumának tudományos munkatársai vizsgálták a gyökérközeg HCO_3^- , Ca^{2+} és foszfor-koncentrációjának hatását a vasklorózis kifejlődésére két szója-törzsön. Az egyik törzsön a másikonál előbb jelentkeztek a vashiánytünetek, bár mindkettőt ugyanolyan vas-koncentrációjú közegen természetesen. Szétválasztásos gyökérközeg-technikát használva, ezek a kutatók megállapították, hogy a hidrokarbonát-ion hatása a vasklorózisra csak közvetve állt összefüggésben a vasfelvétellel. Találtak azonban összefüggést a gyökérközeg vas-, foszfor- és kalcium-koncentrációja és ezeknek az elemeknek a növényben levő koncentrációjára gyakorolt hatása között. A nagy foszfor-koncentráció vaslerakódást okozott a gyökér felszínén vagy éppen a belsejében. Ha a vasat kelátoszt alakban alkalmazták, ez a lerakódás szemmel láthatóan nem fordult elő, és a vas átvándorolt a gyökerekből a levelekbe.

Joggal tételezték fel, hogy a két szójatörzs eltérő vashasznosítási képességét magukban a növényekben levő természetes vas-kelátorok mennyiségi és minőségi különbségei okozzák. Ugyancsak kimutatták, hogy a gyökerek oxidálják a vasat a rizoszférában. A leghatékonyabb oxidálóknak találtak a füveket (a réti komócsint) és a herefajokat, míg a lucerna rendkívül gyenge oxidáló volt. A gyenge oxidálóknál a legtöbb vas a növények felső részében fordult elő; a jó oxidálók a vas kizárására voltak hajlamosak.

Ha az oxigén kiszorul a talajból - mint pl. elárasztáskor - a ferri-vas-vegyületek ferro alakokká redukálódnak. Más redukálható fémek, mint pl. a mangán, hasonlóan redukálódnak. Jó vízvezetőképességű talajokban a vas rendszeren ferri-állapotban van és a ferri-vegyületek nagyrészt oldhatatlanok. A ferro-vegyületek sokkal inkább oldódnak, de ha jól szellőző talajokba jutnak, gyorsan ferri-állapotba oxidálódnak.

Újabban tanulmányozták a vas viselkedését vízborításos viszonyok között és mérték az árasztás idejének és a szerves-anyag jelenlétének hatását a vas oldhatóságára. Egy kezelési sorozatban a talajt szerves-anyag hozzáadása nélkül árasztották el, a másik sorozatban

rizsszalmát keverték a talajba. Ezekben a mintákban meghatározták az oldható és kicserélhető vasat. Két kérdésre fényt derítettek ezek az adatok. A szerves-anyag jelenléte nagymértékben siettette a vas redukcióját és minél hosszabb volt az elárasztás időszaka, annál nagyobb volt az oldható és kicserélhető vas együttes mennyisége. Az oldható vas az elárasztás utáni mintegy harmincnegyedik napon csúcsértéket ért el a szalmával kezelt talajban, azután csökkent. A kicserélhető vas szintjében azonban folyamatos emelkedés volt.

A kénvegyületek redukciójából felszabadult kénhidrogén kicsapódik vasszulfidként. Ha a talajban kevés volt a vas, a kénhidrogén nem csapódik ki, és úgy vélték, hogy ez okozza az Akiuchi betegséget. Ez a rizsbetegség olyan talajokon fordul elő, amelyekben éveken át paddyrizs volt. A redukció éveit után átalakult ferroalakká, a ebben az állapotban valószínűleg lassan kilúgozódott a talajból.

A növények vas-hiányát kiküszöbölhetjük bizonyos vasvegyületek talajba adagolásával, vagy vizes oldatokban közvetlenül a levélre permetezésükkel. Általában ionjaikra bomló vassók - mint pl. a ferroszulfát - talajba adagolása nem bizonyult kielégítőnek, mert elég gyorsan oxidálódnak ferri-vassá. Ha azonban ezeket a sókat levéltrágyázásra használjuk, hatékonyságuk erősen fokozódik. Több gyümölcsfajnak közvetlenül törzsébe és ágaiba injektált száraz vassók nagyon hatékonyak voltak a vasklorózis leküzdésében.

Vas-szulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) a permetlevelekben legáltalánosabban használt szervesetlen só a vasklorózis elleni védekezésben. 4-6 % vas-szulfátot tartalmazó oldatot alkalmaznak - a növénytől függően - 340-560 l/ha adagban.

A ferro-szulfát kivételével talán a legelterjedtebben használt vasvegyületek a kelátok. Ezek a vegyületek általában 6-12 % vasat tartalmaznak. Több kelátot, amelyek mindegyike vízben oldható, alkalmazhatunk a talajra vagy a lombzatra. Új termék a piacon a ferro-oxalát, amely vasat tartalmaz, a ennek a fele kelátképző tulajdonságú.

A kelátolt mikroelemek súlya összehasonlítva költségesebbek, mint a ferro-szulfát. Csak kis mennyiség kell azonban belőlük a klorózis megszüntetésére.

Alumínium körforgalom

Az **alumíniumot** (a bórral együtt) némelyek a Se, Y, RF-csoporthoz, mások a Ga, In, Ti-csoporthoz sorolják. A valóságban egyikkel sem analóg az alapállapotbeli elektronszerkezete. Az alumínium alapállapotában 3-as vegyérték elektronhéj alatt komplett elektronoktetthéj következik. A Se, Y, RF-ben 2-ös vegyértékhez 9-es, a Ga, In, Ti-csoportban 3-as vegyértékhez 18-as héj következik. Innen van az, hogy az alumínium a maga oszlopából egyedül litofil, míg a Se, Y, RF-csoport pegmatofil, a Ga, In, Ti-csoport pedig kalkofil.

Az alumínium vegyértéke a természetben állandóan 3, de koordinációs száma meglehetősen változik: éspedig a hőmérséklet csökkenésével nagyjából növekedik. A földpátokban és földpátpótlókban az SiO_4 -tetraédereket helyettesítő AlO_4 -tetraéderekben 4-es koordinációban szerepel. A csillámokban az Al részben 4-es, részben 6-os koordinációjú: biotit és muszkovit.

A túlnyomóan hidrotermális zeolitokban ugyancsak 4-es koordinációjú, a még kisebb hőmérsékletén leggyakoribb agyagásványokban (kaolinit, montmorillonit, illit) túlnyomóan, a bauxit-ásványokban már kizárólag 6-os koordinációjú. A metamorf kőzetek Al-ásványaiban a 4-es és a 6-os koordináció váltakozik: amfibol, csillám, szillimanit.

Az ionpotenciál szempontjából is megkülönböztetendő ez a kétféle alumínium: a 4-es koordinációjú Al komplex AlO_4 -tetraédereket alkot, ennek komplex anionpotenciálja 1,52. A 6-os koordinációjú Al oktaédes kapcsolata már lazább, nem alkot egységes komplex iont, és így itt az Al egyszerű kationként 5,2 ionpotenciállal vesz részt a rács felépítésében.

Az alumínium a földkéregnek az O és Si után leggyakoribb (7,5%) eleme. Páratlan rendszámú (13), mégis mennyisége nagyobb, mint a páros rendszámú szomszédjái, a Mg-é.

Ezzel szemben a Föld mélyében az Al sokkal kevesebb, a szilikát-meteoritokban 1,8, a meteorvasban már csak 0,004% Al van, és így az Oddo-Harkins-szabály itt is érvényes. Az Al tehát típusosan lito- és oxifil. Szulfidos ásványa egyáltalán nem is ismeretes.

Az előkristályosodásban még ritkán, csak alumínium-felesleg esetében kristályosodik, és pedig spinellként, főleg Si-hiányos ultrabázisos kőzetekben. A főkristályosodásban válik túlnyomóvá, különösen annak későbbi részében. Ilyenkor főásványai a földpátok; a színes szilikátokban (amfibol, piroxén, biotit) kevesebb Al van. Minthogy az anortit kb. 2-szer annyi Al-ot tartalmaz, mint a káli- és nátronföldpát, ezért a bázisos kőzetekben az Al mennyisége valamivel nagyobb, mint a savanyúakban. Az alkáli kőzetekben éri el magmás koncentrációjának maximumát, mert itt minden főásvány Al-ban gazdag (földpát, ill. földpátpótlók), kvarc nincs és az Al-ban szegényebb színes szilikátok nem jelentkeznek nagyobb mennyiségben. Geokémiailag ez az Al-nak a Si-nál kisebb ionfajsúlyával áll kapcsolatban.

A tiszta Al_2O_3 -ásvány (korund) egyes pegmatitokban keletkezik, ha a mellékkőzet Si-ban szegény, pl. a szerpentin, és így Si-ot von el a pegmatitból.

Hidrotermálisan az Al szerepe, csökken: ekkor zeolitos átalakulási termékekben és kevés nagytisztaságú földpátban pl. albit található.

Málláskor az Al nagy része nem megy tartósan oldatba: a természetben szokásos pH 4-9 közt hidroxidja oldhatatlan. Viszont pH 4 alatt Al-kationként, pH 9 felett AlO_4 -anionként oldódik. Ilyenkor rendszerint a Si-mal kölcsönösen kicsapják egymást, mégpedig savanyú és többnyire erősen oxidáló közegben kaolinként, kevésbé kimosott, alkáliákat tartalmazó lúgos és rendszerint gyengébben oxidáló közegben inkább montmorillonitként. Minthogy a Mg jelenléte kedvez a montmorillonit képződésének, ezért a Mg-Fe-szilikátokban gazdagabb andezitekben hidrotermális hatásra is inkább montmorillonit képződik. Viszont a Mg-ban szegény, K-ban gazdagabb riolitos kőzetekben inkább kaolinit, illetve illit keletkezik. Erre az ellentétre a Tokaj - Eperjes-hegység nyújt néhány szép példát. Az eredetileg Si-ben szegényebb andezitben tehát Si-gazdagabb montmorillonit és fordítva, a Si-gazdagabb riolitban pedig a Si-szegényebb kaolinit keletkezik. A kőzet eredeti Si-tartalma nincs befolyással a keletkező hidrotermális agyagásványra, mert a hidrotermális oldat tartalmaz rendszerint sok Si-ot, ami az agyagásvány mellett opálként kiválhat. A komlói andezitbánya 20-30 cm-es bentonitos ereiben például a túlnyomó montmorillonit és kőzetüveg mellett az opál az egyik főásvány. Ugyancsak lúgos közegben, pl. a jelenlegi tengeri üledékek nagy részében keletkezik az illit is, ami a glaciális moréna üledékek és a hazai löszök fő agyagásványa is. Az illit képződhet az adszorbeált K megkötésével is. Mindezek a folyamatok az agyagok képződéséhez vezetnek. Ezek a felsorolt 3 főásványon, ill. azok valamelyikén kívül gyakran tartalmazzák a hasonló összetételű és ugyancsak finom pikkelyes szerkezetű csillámfajtát, a szericitet is, amely azonban többnyire, úgy látszik, törmelékes eredetű.

Az alumínium tehát az összes többi litofil főelemnél, beleértve a Si-ot is, kevésbé oldódik. Ezért a legerősebb, pl. hosszantartó lúgos oxidatív kimosás hatásakor Si-mentes tiszta Al-ásványok maradnak vissza : sporogelite, hidrargillit gibbsit $Al(OH)_3$, böhmít γ - $AlOOH$: és diaszpor. Ily módon az agyagból bauxit keletkezik.

A kerámiai iparban gyakorlatilag nagy fontosságú tiszta kaolinit olyankor képződik, ha a savanyú közegben nemcsak az alkáliák, hanem CO_2 , SO_3 , ill. humuszsav jelenléte miatt a vas is kioldódik, oldatként stabilizálódik. Ez főleg lápok vize alatt vagy vulkáni gőzök hatására történik.

Noha az Al kevésbé oldódik a Si-nál, az Al-nak különösen alkálszilikátjai, pl. a földpátok mégis könnyebben mállnak a tiszta SiO_2 ásványnál, a kvarcnál. Ez az alkáliák könnyen oldható sajátságán kívül az Al-nak egy, a Si-étől lényegesen különböző más sajátságára vezethető vissza. Az Si^{4+} kis ionrádiuszának megfelelően csak egyetlen, 4-es koordinációjú állapotban található, és ezért a kvarcbeli Si koordinációja a földfelszínen is

stabilis. Nem így az Al^{3+} : ennek sugara (0,56 Å) a 4-es és 6-os koordinációs lehetőségek határán áll. A mélyben nagy hőmérsékleten keletkezett 4-es koordinációjú Al-ásványok - főleg földpátok - a felszínen bőséges oxigén jelenlétében több oxigén-ionnal is képesek közvetlen koordinációba lépni, és átalakulnak 6-os koordinációjúvá. A földpátból keletkező kaolinit a 4-es koordináció részleges 6-ossá alakulását, az ebből keletkező bauxit-ásványok pedig az összes 4-es koordinációnak 6-ossá alakulását mutatják. A kaolinosodás (agyagképződés) és még inkább a bauxitosodás tehát elsősorban oxidáció, az alumínium koordinációs számának növekedése által.

Ezek alapján lehetségesnek látszik, hogy a bauxit eredetileg savanyú és szerves anyagokat is tartalmazó redukzív közegben, talán még agyagként rakódott le, és utólag lúgos és oxidatív környezetben vált bauxittá. A mészkő-bauxitok esetében a lúgos kémhatást a mészkő környezet, az oxidatív jelleget pedig az áteresztő mészkőfekü által elősegített hosszantartó felszínközeli kimosás biztosítja. A szilikát (laterit) bauxitok esetében a hidrogénion-koncentrációnak és redoxfolyamatoknak hasonló átcsapása azáltal jelentkezik, hogy a trópusi gazdag vegetáció bomlása savanyú redukálóbb közeget teremt, a szárazabb időszak beálltával felhalmozódó alkáliák pedig oxidálóbbat és lúgosat. A pH és E ismételt változása a földpát-, ill. agyagásványok térrácsának fokozottabb bomlását, kioldhatóságát eredményezi.

A vasoxidációs fokra vonatkozó vizsgálatok a bauxit O_{Fe} értéke átlagban valamennyi üledékes kőzet egyik legnagyobbika. Felfogásunk szerint éppen a rendkívül erős oxidációs hatás a bauxitképződés döntő tényezője. Ez növeli meg az Al koordinációs számát, és alakítja át az agyagásványokat, általában a szialitos filloszilikátokat allitos bauxitásványokká.

A bauxit uralkodó ásványát illetően a hazai bauxitokon eddig kapott vizsgálati eredmények alapján lehetségesnek látszik, hogy a böhmite-es bauxitok inkább az eredetileg magasabb helyzetű, zártabb, szárazföldibb, ill. utólag gyorsabban kiszáradó medencékben jöhettek létre, míg a nagyobb víztartalmú hidrargillites bauxitok inkább a nyíltabb, eredetileg mélyebb helyzetű, bővizűbb, ill. utólag tovább nedvesen maradó medencékben keletkeztek. Lehetséges, hogy a bauxit-ásvány jelenlegi minősége, ill. víztartalma a későbbi idők talajvízszintjétől, ill. a karsztvízszinttől való távolságtól is függ.

Csekély oldhatóságnak megfelelően a folyó- és tengervízben igen kevés alumínium van. A karbonátok és evaporitok képződésében tehát az Al-nak már alig van szerepe.

Külön figyelmet érdemel a víztartalmú $KA1$ -szulfát, az alunit. Ez egyrészt kéntartalmú vulkáni gőz hatására keletkezik földpát-tartalmú kőzetekből, de a magyarországi bauxitokban és eocén kőszekenben pirit oxidációjával kapcsolatban is létrejön.

Az alumínium kismértékben biofil. A magasabb fejlettségű növényekben az Al-nak fontos szerepe van, viszont az állatoknál fordítva, a kisebb fejlettségi fokon állók tartalmaznak több Al-ot. Az élet földi megindulásában nagy szerepe lehetett annak, hogy egyes növények (Pl. jelenleg a diatomák) az agyag-ásványokat elbontani képesek.

A kőzetátalakulás folyamán az Al továbbra is a Si-hoz kötődik, csillámokat, majd nagyobb nyomáson, ill. hőmérsékleten különleges alumoszilikátokat (cianit, andaluzit, sillimanit), mindhárom $Al_2O_3 \cdot Si_2O_2$ alkot. A bauxit Al-ásványaiból pedig korund képződik.

Szilícium körforgalom

Mint az alumínium, a **szilícium** is magában álló jellegű, mert a periódusos rendszerben nincs más elem, amely alapállapotban 4 vegyértékelektron alatt komplett oktetthéjat tartalmazna. A vele rendszerint egy oszlopban feltüntetett Ti, Zr, Hf semleges atomjaiban 2 vegyértékelektron alatt 10-es elektronhéj következik, ezért ezek pegmatofilek, míg az ugyancsak néha hozzásorolt Ge-Sn-Pb-csoportban 4 vegyértékelektron alatt 18-as héj van, utóbbiak tehát kalkofilek. Ezért a szilícium inkább az elektronszerkezetiileg hasonlóbb

(alapállapotban oktettes külső törzselektronhéjú) többi litofil elemmel kapcsolódik geokémiaiilag.

A szilícium a földkéregben kizárólag 4-értékűen jelenik meg tetraéderez kötésben, és pedig eltérően a C-től (pl. CO) sohasem többszörös kötéssel. Laboratóriumban előállítható azonban 6-os koordinációval is, oktaéderez elrendeződéssel, de csak a viszonylag kisebb rádiuszú és egyszersmind legnegatívabb elemekkel (pl. $[\text{SiF}_4]^{2-}$).

Fontossága az anorganikus világban kb. olyan, mint a széné a szerves világban. A szerves vegyületek nagy változatosságát és nagy molekuláit a C-atomok közvetlen kapcsolódó képessége teszi lehetővé. A legváltozatosabb szervesetlen ásványcsoport (szilikátok) változatossága pedig a SiO_4 -tetraéderek közvetlen kapcsolódási képességén alapszik.

A szilícium a legfontosabb litofil és egyszersmind oxifil elem. Csaknem állandó kapcsolatát az oxigénnel mutatja, hogy a természetben a szilícium csökkenésével az oxigén csökkenése jár együtt még az egyébként nagyrészt világos alkáli kőzetekben is, amelyekben a Si-ot a Ti, Zr, ill. az O-t a halogenidek pótolják részben már a főkristályosodáskor.

Nagymértékű lito-, ill. oxifiliájából következően a meteorvasban és a troilit-fázisban a szilícium igen aláréndelt. A meteorvasban átlag 0,004% Si-ot találtak, és pedig karbidként különleges elemi kötésben: moissanit SiC (természetes karborundum). A szilikát-meteoritokban a Si mennyisége 21,3%, a magmás kőzetek átlagában 27,7%, és itt az O után legfontosabb elem.

Általában a magmatitok kristályosodási hőmérsékletének csökkenésével a Si mennyisége gyengén növekedik. Az elő- és főkristályosodásban sorban szigetszerkezetű ortoszilikát (mezoszilikát) alakjában (olivin) és cirkon, majd lánc-, szalag- és rétegrácsos, végül térhálós szilikát és oxidként (piroxének, amfiboiok, csillám, ill. földpátok és kvarc) kristályosodik. A differenciációnak azonban nem egyértelmű mértéke a Si-tartalom, mert pl. az alkáli kőzetekben a Si-tartalom csaknem végig azonos lehet.

Az üledékekben a szilícium átlagos mennyisége kissé tovább szaporodik a magmás kőzetek átlagával szemben: magmatitokban 27,7%, homokkövekben 36,7%, az agyagokban 27,3% Si-tartalom van. Ez a szilíciumszaporodás részben az Na, Ca, Mg viszonylagos kioldódására vezethető vissza, részben pedig arra, hogy a szilícium egy része az üledékekbe a termális vizek és tengeralatti vulkáni működés közvetlen anyagszolgáltatása útján kerül.

Fizikai málláskor a folyókban előrehaladva a szabad kvarc nagy ellenállóképességének megfelelően mindinkább felhalmozódik.

Kémiai málláskor először rendszerint az alkálszilikátok oldódnak ki. A sivatagi klímában kioldott SiO_2 egy része a kvarchomokot kovásítja: másodlagos opál, majd kalcedon keletkezik. A folyóvízben oldott kavasav mennyisége az éghajlattól is függően változik. Savanyú oldatban az SiO_2 inkább kiválik, ily módon az organikus anyagok bomlása - CO_2 -képződés - az SiO_2 kiválását elősegíti. Másfelől azonban a kolloid humuszoldat védőkolloid hatást is gyakorol az SiO_2 -re, és így kiválását gátolja.

A gyakorlatilag nagy fontosságú tiszta kvarchomokok főleg a következő tényezők által keletkezhetnek: podzolos mállás; anaerob redukciós közegben a vasnak és a mangánnak kimosódása 2-értékű alakban (gleytalaj képződés); kőszén- és tőzegttelepek alatti CO_2 -hatás; üledékátrakódás, főleg erózióval kapcsolatban.

A tengervízben az oldott kova mennyisége igen kicsi, mert az többnyire a partok közelében kiválik kova-kőzetek és vasszilikátok alakjában. Üledékes Si-ásványok az agyag-ásványok is; továbbá pl. a másodlagos földpát, csillám és zeolit is. Az oldott kavasav jelentékeny részét a plankton-organizmusok használják fel vázaik képzéséhez (diatomák, radiolariák, spongiák).

A tengeri üledékképződésben a Si és az Al ellentétesen viselkedik. A Si túlnyomó része a kontinensek körül marad, mert egyik főásványa, a kvarc nehezen aprózódik annyira, hogy a

mély óceánba kerüljön. Jelenleg a (sekély) tengerekbe kerülő kvarc mennyiségét évi 2 km^3 -re, az oldott SiO_2 mennyiségét pedig csak $0,1 \text{ km}^3$ -re becsüli. Az Al túlnyomó része viszont agyagásványok alakjában a mélyebb óceánokba kerül.

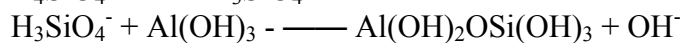
Jelentékeny mennyiségű szilícium kerül a tengerbe tengeralatti vulkáni gőzök által. Ezért körülöttük a kovavázis radiolariatok képződése is gyakoribb.

A szilícium biokémiai is nagy szerepet játszik: egyes alacsonyabb fejlettségű növények (diatomák és egyes gombák), valamint állatok (radiolariák, egyes spongiák) váza, ill. vázrésze kovából áll. A magasabb fejlettségű növények közül különösen a zsurlókban és egyes fűfélékben van nagy szerepe a szilíciumnak: a zsurlók hamujában 80% SiO_2 van. Magasabb fejlettségű állatoknak főleg kötőszövetében, a madaraknak pedig tollában van Si, de itt mennyisége sokkal kisebb a növények Si-tartalmának.

A szilícium talajban 6 különálló kristályos ásvány alakjában fordul elő: kvarc, tridimit, kristobalit, coezit, strisovit és opál. Az opál kivételével a többi ásvány képlete SiO_2 , de a szilícium-tetraéderek térbeli elrendezésében különböznek. Az opál képlete $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A flint is Si-ásvány, és még számos amorf, nem-kristályos vagy parakristályos Si-ásvány létezik. Az oldható Si-vegyületek amorf ásványokból származnak, pl. az anortitból ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) és az albitből ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mindkettő plagioklász ásvány, a mállásnak a legkevésbé áll ellen. A Si-ásványok csak pH 9 fölött oldódnak. pH 2-9 között a Si-koncentráció állandó, 140 mg/liter, ha ennél nagyobb lesz, polimerizáció játszódik le, míg visszaáll a kezdeti koncentráció, a talajoldatban polimerek és monomerek keveréke található.

A monomerek lánc vagy gyűrűalakban kapcsolódhatnak.

A kavasav szeszkvioxidokra adszorbeálódhat, ez az agyagásvány-képződés kiindulópontja:



A kavasavnak először anionná kell válnia, hogy szeszkvioxidokhoz kapcsolódhasson.

A kavasav arra is képes, hogy fém ionokkal komplexeket alkosson. Ez a reakció a mállás folyamatában fontos. A fém-szilikát komplex ion-formában van jelen, tehát oldatban marad. A podzolosodás során a Fe és az Al szerzetlen komplexek alakjában vándorol lefelé.

A kavasav a talaj szerves anyagaival is komplexet képezhet, főleg a humin- és a fulvosavakkal. Ez a reakció kőzetek és ásványok mállásában játszik fontos szerepet, mert a huminsavak nagy affinitása a Si iránt a kőzeteket és ásványokat megbontja.

Szén körforgalom

A szénatomnak 4 vegyértékelektronja van: $2 s^2$, $2 p^2$. Ennek alapján azt lehet gondolni, hogy a komplett oktettes elektronszerkezetet 4-féleképpen érheti el: a) tetraédesen elrendezett elektronpár töltéssel; b) egy kettős és két egyes; c) két kettős és d) egy hármas és egy egyes kötéssel.

A vizsgálatok azonban azt mutatják, hogy az (a) esetben nem az egyik alapállapotban páros, tehát kötésre nem alkalmas s elektronnak az egyik üres p pályára lépésével történik a kötés, hanem új tetraédes hibrid pályák keletkeznek. Ezek a hibrid pályák összekapcsolják az alapállapot s és p pályáit, felhasználva egy 2s és három 2p pályát: sp^3 pályák. Ilyen kötés van a gyémántban és a szerves alifás vegyületekben.

A (b) elrendeződés helyett hasonló hibridizáció következtében rendszerint 3 egyenértékű pálya keletkezik egymástól 120° -ra ugyanazon síkban (sp^2 kötés), pl. a karbonátokban, a grafitban és az aromás szerves vegyületekben (rezonáns szerkezetek).

A (c) és a (d) szerkezetek is feltételezhetőleg gyakran rezonálnak egymás közt, pl. a diacetilénben $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, bár néha, pl. a (d) kötéstípus tisztán jelenik meg az acetilénben

C₂H₂.

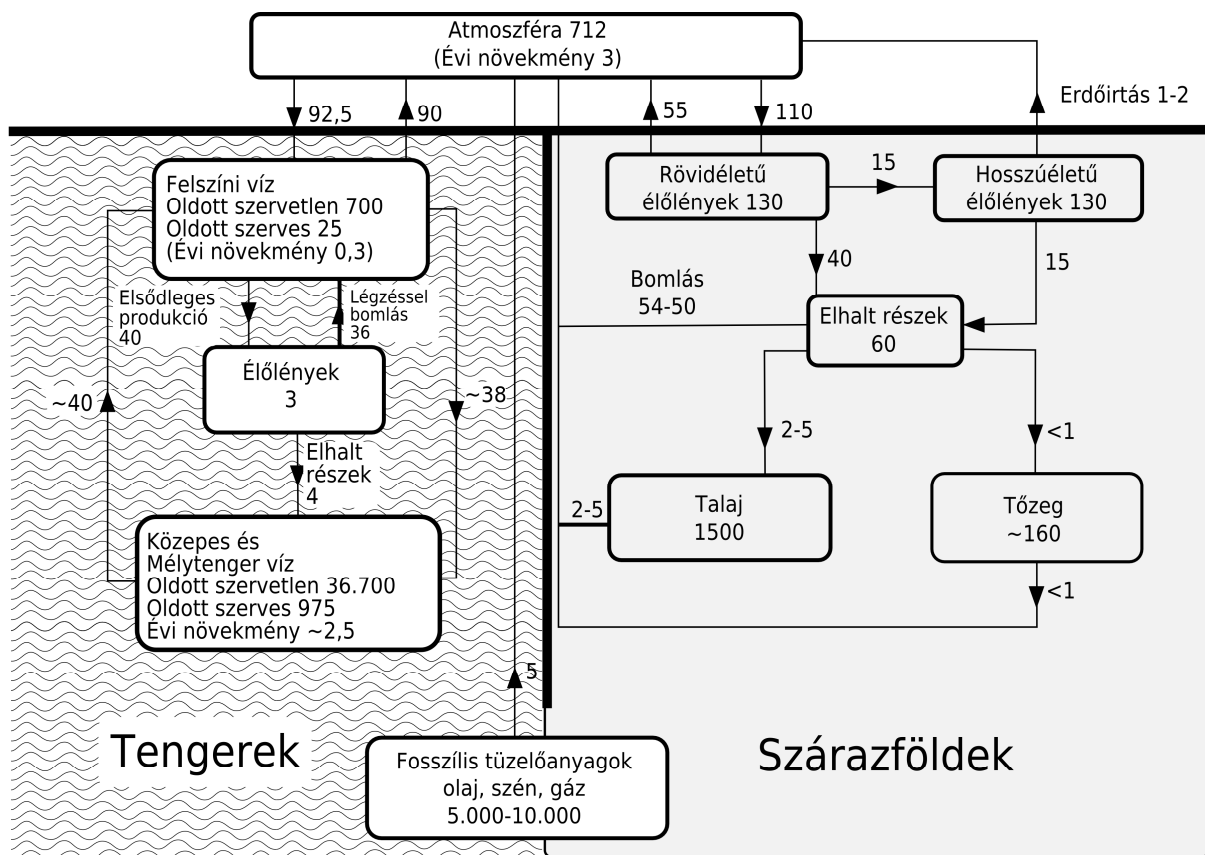
Míg a Si az oxigéne keresztül kapcsolódhat számos ismétlődéssel, létrehozva a szilikátok nagy csoportját, addig a szén közvetlenül, vagy a H-hez kapcsolódva hozza létre a szerves vegyületeknek még sokkal nagyobb változatosságát. A szén így sokkal többféle vegyületet alkot, mint valamennyi többi elem együttvéve. Ezzel áll kapcsolatban a szén döntő szerepe az élőlények változatosságának létrehozásában is. Az élet közvetítésével pedig az anorganikus kőzeteket, tehát a Föld szerkezetét is befolyásolja.

A szénnek nagy kozmokémiai jelentősége is van: a meteoritok szervesen és szervetlenül tartalmazhatnak és nagyon sok C van CO₂ alakjában egyes bolygók légkörében. A Föld légkörében is igen sok CO₂ lenne, ha a karbonátkőzetek nem képződnének.

A vasmeteoritokban 0,08%, a szilikát-meteoritok közül a kondritokban 0,16% C van, és pedig főleg vaskarbid alakjában. Itt tehát a C némileg négyértékű anionszerű, noha már csaknem kovalens kötésű. A szilikát-meteoritokban és az ismert földkéreg mélyebb öveiben a C főként elemi állapotban, túlnyomóan kovalens, ill. atomos kötésben (grafit, gyémánt) található. A Föld felszíni részeiben a C többnyire a 4-értékű kation állapotához közeledik (karbonátok, széndioxid), noha a kovalens jelleg hányada különösen a szerves vegyületekben ugyancsak nagy. A kötéstípusok változása tehát itt is a vegyérték változásának szabálya szerint történik.

A magmás kőzetekben a C szerepe igen kicsi, mennyisége 0,03%, kevesebb, mint a meteoritok átlagában. Nagyobb mélységben, főleg gyémántként, az (alkáli) magmatitokban pedig szilikát-karbonátként (kankrinit $6 \text{ NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$), ill. apatitként jelenik meg, de ezek mennyisége még csekély. A pegmatitokban grafitként is előfordul.

Ábra. A szén globális körforgalma



Hidrotermálisan válik gyakoribbá karbonátok alakjában. A hidrotermális karbonát részben mészközetek asszimilációjából származhat, tehát végeredményben vadózus de részben eredeti magmás juvenilis képződmény is. Erre mutat, hogy a vulkáni gőzökben CO₂-vé oxidálódva sok, részben kétségtelenül juvenilis eredetű C is van. Évente 0,003—0,006 mg/cm² juvenilis CO₂ kerül a levegőbe a vulkáni működés által.

A magmás CO₂ nagyobb részét a tengervíz abszorbeálja és - minthogy a folyamatok lehetőleg inkább organikusán, mint anorganikusán mennek végbe, főleg az élő szervezetek útján mészkővé alakítja. A széndioxid más része a levegőbe, ill. a talajba kerül, a ennek nagy részét a zöld növények használják fel az asszimiláció útján. Az így keletkezett szerves anyag egy része az állatok által felhasználva, más része közvetlen bomlás által széndioxidként visszakerül a légkörbe. Egy kis része pedig a földkéregbe kerül kőszén, ill. kőolaj alakjában.

A különböző számítások szerint a C-tartalom a különféle kőzetekben, ill. geoszférákban a következő:

A szén eloszlása az egyes területeken

	Mennyiség, Cx10 ¹² kg
Légkör	700
Talaj szerves anyaga	2.500
Tengeri humusz	3.000
Élőlények a szántóföldön	480
Óceáni élőlények	50
Óceánokban oldott karbonát-bikarbonát	3.840
Szén és kőolaj	1x10 ⁴
üledékek	6x10 ⁷

C-tartalom, g/cm ²	(1933)	(1943)
Mészkőben és dolomitban agyagos és homokos kőzetekben is)	1791	2969
Éghető üledékes kőzetekben	207	1264
Hidroszférában	7	7,5
Atmoszférában	0,1	0,12
Növényekben	-	0,053
Állatokban	-	0,00071
Összes exogén C:	2005	4240
Magmás kőzetek C-je:	-	1181

Az életfolyamatok összessége végeredményben energiákat felszabadító oxidációnak, helyesebben reoxidációnak tekinthető. Ehhez azonban először élő anyag képződése (asszimiláció) szükséges, ami viszont a CO₂ és H₂O-ból a Nap fotokémiai energiája hatására oxigén elvonással történő redukciónak felel meg.

A növényi élet által fel nem használt energiarészt a növényi anyag megemésztésével a magasabb rendű állatok, ill. a szaprofág baktériumok használják fel. Az emberi agy szülőttei: a gépek a kőolaj és kőszén energiájának felhasználásával geokémiailag az állatokhoz hasonlóan működnek.

A szénnek ezidő szerint 5 izotópja ismeretes. Túlnyomó a 12 tömegszámú (C¹² = 98,9%), jóval kevesebb a 13 tömegszámú (C¹³ = 1,1%), míg a kb. 7000 éves felezési idejű,

csak nyomokban található C^{14} (radiokarbon) a kozmikus sugárzás által állandóan keletkezik a természetben. A mesterséges radioaktív C^{10} és C^{11} nagyon rövid életű.

A C^{12} és C^{13} viszonylagos mennyisége különbözik az anyag származása szerint a szerves eredetű C több C^{12} -t tartalmaz

Az élőlények - különösen a szárazföldiek - a C^{12} -öt dúsítják, míg a karbonátos kőzetek képződésével a C^{13} dúsul. A légköri szén-dioxidot azonban az eddigi adatoknál kissé nehezebbnek (C^{13} -ban gazdagabbnak) találták. Másrészt határozott különbséget találtak a tengeri és szárazföldi élőlények közt, amennyiben a szárazföldiek C-tartalma különösen könnyűnek, a C^{12} -ben gazdagnak mutatkozott. A kőszénen kívül a kőolaj C-je is inkább a szárazföldi élőlényekéhez hasonlónak mutatkozott. Meglepő a magmatitok gazdagsága C^{12} -ben: ez talán a földi szerves szénmal való szennyezés eredménye. Viszont a gyémánt viszonylag nehéz, C^{13} -ban gazdag szént tartalmaz. A grafit a karbonátos kőzeteknek és a szerves anyagoknak csaknem az egész C^{12}/C^{13} tartományát felöleli. A grafitok közt vannak olyanok is, amelyek a szárazföldi szerves anyagoknál is több szélsőséges mennyiségű C^{12} -t tartalmaznak. Sem a kőszének, sem a szervesetlen karbonátkőzetek nem mutatnak határozott különbséget a C^{12}/C^{13} arány tekintetében a földtani korok szerint.

Az alkáli magmák karbonátkőzetei közül, a mélyebbről származókban a C^{13} viszonylag felszaporodik. A mintegy 7 km mélységből származtatható dolomitos beforsitban ui. nagyobb a C^{13} mennyisége, mint a kb. 1 km mélységből származtatható kalcitos sövíté és a kb. 2 km mélyből származtatható ugyancsak kalcitos alvikité.

A talajba kerülő szerves anyag lebontása, átalakítása a talajban lakó élőlények tevékenységének eredménye. A talajba kerülő növényi és állati maradványok első átalakításait a talajlakó állatok (ízeltlábuak, földigiliszták) végzik. A maradványok felaprózódnak a felszínről a mélyebb rétegekbe jutnak, és az ásványi talajalkotórészekkel összekeverednek. Az állatok csak részben bontják le a szerves anyagokat, ürülékükben még bonyolult szerves vegyületek találhatóak. A bontást a baktériumok, gombák és sugárgombák folytatják, hatásukra a nagy és bonyolult molekulák egyszerűbbekre és kisebbekre esnek szét. E bontási folyamatokban jutnak hozzá a mikroszervezetek az élettevékenységükhöz szükséges tápanyagokhoz, és ekkor tesznek szert a bomlási folyamatokban felszabaduló energiára is.

A mikroszervezetek enzimek segítségével végzik a kémiai átalakításokat. Ezek az enzimek csak egyes vegyületcsoportok bontására alkalmasak, így vagy csak a cellulózt, vagy csak a keményítőt, vagy pedig csak a fehérjét képesek bontani. A talajba kerülő elhalt szerves anyag fő összetevői a lebontással szemben tanúsított növekvő ellenállás sorrendjében a következők: cukrok < keményítő < fehérje < nyersfehérje < hemicellulóz < cellulóz < zsírok < lignin. Az egyes növények maradványai különböző mennyiségeket tartalmaznak ezekből a szerves anyagokból, tehát különböző sebességgel bomlanak le: a fenyő tűlevelei lassabban (9-10 hónap alatt), a lágyszárú növények és a lombos fák levelei gyorsabban (8-9 hónap alatt).

A szerves anyagok lebomlásában a lényeges mikrobiológiai folyamatok közül legfontosabb a szén- és nitrogénvegyületek átalakítása. Ezeknek a szerves vegyületeknek a mineralizálása általában két módon mehet végbe, aerob és anaerob módon. Ha elegendő oxigén áll a lebontást végző mikroorganizmusok rendelkezésére, akkor aerob folyamatok - korhadás - mennek végbe. Ilyenkor a legtöbb szerves vegyület előbb-utóbb széndioxidra és vízre, valamint tápelemekre bomlik. Ha azonban nincs elegendő oxigén a mikroorganizmusok számára, akkor anaerob folyamatok sorozata - rothadás - játszódik le, melynek során oxigénben szegény termékek - pl. metán, hidrogén, ammónia - képződnek. Az aerob és anaerob folyamatok egymásba is folyhatnak, sőt esetenként egymás mellett párhuzamosan is végbemehetnek.

Az aerob mikroszervezetek a szabadföldi vízkapacitáshoz közelálló nedvességtartalom és jó levegőzöttség esetén a legaktívabbak, míg az anaerob mikroszervezeteknek a vízzel telített állapot kedvez leginkább.

A legtöbb talajmikroorganizmus a szerves anyagok lebontásában szerepet játszó szaprofita szervezet, azonban az életműködésükhöz csak szerves anyagokat igénylő autotróf mikroorganizmusok is kiemelt jelentőséggel bírnak.

Hőmérsékleti igényük alapján a talajmikroorganizmusok többsége közepes hőigényű mezofil (hőmérsékleti minimum 10 °C, optimum 28-37 °C, maximum 45 °C) szervezet. Ennél kisebb a hidegkedvelő pszihrofil mikroorganizmusok (minimum 1 °C, optimum 6-15 °C, maximum 25 °C) aránya. Termofil - magas hőmérsékletet kedvelő - mikroorganizmusok (minimum 30 °C, optimum 50-65 °C, maximum 72 °C) a talajban ritkán fordulnak elő, jelenlétük elsősorban trágyákra jellemző.

A talajban élő állatok egyedszáma és tömege fajlagosan ugyan jóval alacsonyabb, mint a mikroorganizmusoké, a szerves anyagok lebontásában, a humuszképzésben és a kedvező morzsás talajszerkezet kialakításában azonban a talaj faunájának fontos szerepe van.

Bizonyosnak látszik, hogy a fauna elsősorban a nehezen, lassan bomló szerves anyagok feltárásában játszik fontos szerepet, míg a friss, alacsony C/N arányú szerves anyag lebontását a mikroorganizmusok az állatok segítségével is gyorsan el tudják végezni.

A táplálékláncokban nem csupán az elsődleges fogyasztók, hanem a rájuk épülő egyéb populációk is jelentős hatást gyakorolhatnak az anyagforgalomra. A növényi maradványokat bontó baktériumokat az egysejtűek és a fonálféreg fogyasztják, ez utóbbiaknak pedig a ragadozó atkák az ellenségeik. Ha a ragadozókat kiiktatják a láncból, a bontás sebessége lassul, mert a fonálféreg elszaporodnak és fogyasztásukkal jelentősen csökkenthetik a baktérium populációk nagyságát. Kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a ragadozó talajatkák jelenléte hatékonyan korlátozza a fonálféreg populációk növekedését. Ennek következtében csökken a fonálféreg baktériumfogyasztása és - egy kezdeti immobilizációs szakasz után - nő a nitrogén mineralizáció.

A növényi maradványok főleg cellulózt, hemicellulózt, keményítőt, lignint és pektint tartalmaznak, míg az állati maradványok nitrogénmentes szerves szénvegyületei közül a legjelentősebbek közé a zsírvegyületek tartoznak.

A különböző anyagfajtákat több lépésben - az aerob, illetve anaerob körülményektől függően -, meghatározott mikroszervezetek bontják le.

A cellulóz lebontásában baktériumok, sugárgombák és mikroszkopikus gombák vesznek részt. A bontást lényegében két enzim, a celluláz és a cellobiáz végzi.

A leggyakoribb aerob cellulózbontó baktériumok a *Pseudomonas*, a *Cellvibrio*, a *Cellfalcicula*, a *Cellulomonas*, a *Cellulomonas* és a *Sporocytophaga* fajok, míg az anaerob cellulózbontók legtöbbje a *Clostridium*okhoz tartozik.

A cellulóz biodegradációját a talaj kémhatása nagymértékben befolyásolja. Savanyú talajokban a cellulóz lebontásában elsősorban *Aspergillus* és *Penicillium* gombafajok játszzák a fő szerepet, a csak után a következnek a sugárgombák és baktériumok. Semleges kémhatású talajokban viszont a baktériumok dominálnak, ezen belül is a *Cellvibrio* fajok.

A szén körforgalom szempontjából a xilánnak van nagyobb jelentősége, mivel a gabonafélék szalmája 25-30 %-ban is tartalmazza. Lebontásában elsősorban az alacsonyabbrendű penészgombák (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* fajok), baktériumok és aktinomiceták vesznek részt.

Az anaerob pektinbontó baktériumok - *Clostridium felsineum*, és *Clostridium butyricum* - főleg vajsavas erjedéssel bontják le a pektinanyagokat.

Az anaerob pektinbontókon kívül nagyszámú aerob mikroorganizmus képes a pektin lebontására. A baktériumok közül legjelentősebbek közé tartoznak a *Bacillus subtilis*, *Bacillus mesentericus*, *Bacillus asteroporus* fajok. A gombák közül az *Aspergillus*, a *Penicillium*, a *Mucor* és a *Cladosporium* genuszokba tartozó fajok képesek a pektinanyagok felhasználására.

A lignin biológiai lebontása általában lassabban történik mint a cellulózé. A lignin biodegradációjában a mikroorganizmusok - *Bacillus*-ok, *Actinomyces*-ek és *Streptomyces*-ek - kisebb szerepet játszanak, mint a bazidiumos gombák.

Degradációjukra főleg a *Pseudomonas*, az *Achromobacter* és a *Flavobacterium* valamint az *Aspergillus*, a *Penicillium* és az *Oidium* mikroszkópikus gombák képesek.

A zsírok mikrobiológiai lebontását a lipáz enzim katalizálja.

A talaj szervesanyaga

A talaj szerves-anyagát egyfelől az ott található valamennyi növényi és állati maradvány és ezeknek átalakult szerves vegyületei alkotják. Az emberi tevékenység során a talajba bedolgozott szerves anyagok is a talajok szerves anyagának részei. Ide tartoznak az **élő szervezetek** (a talaj flórájából és faunájából álló edafon), valamint a növények élő gyökerei is.

A **nem élő szerves anyag** a szerves maradványok kémiai és biológiai lebomlásakor keletkezik. A lebomlás különböző fokán lévő szerves-anyagokat különböztetünk meg, melyekben a növény szerkezete még látható, illetve amelyekben már teljesen lebomlott. Az utóbbihoz számos szerves vegyület tartozik, melyek közül azonban csak néhány van jelentős mennyiségben jelen a talajban. Ezek közül néhány nem humifikált, míg mások humifikált vegyületek. A **nem-humifikált** anyagok a növények, állatok és mikróbák szervezetének elbomlásakor keletkeznek. A legfontosabb nem-humifikált anyagok a szénhidrátok, a nitrogén tartalmú szerves vegyületek, a lignin, a tannin, szerves savak és a szerves P-vegyületek (6.1. táblázat).

A szénhidrátok a talaj szerves-anyagának 5-25 %-át teszik ki. Egyik csoportjuk a monoszacharidok, másik csoportjuk a poliszacharidok: a cellulóz, a hemicellulózok, a keményítő és a pektinek. A cellulóz a legnagyobb mennyiségben előforduló poliszacharid.

A lignin bonyolult szerkezetű növényi vázanyag, mely igen lassan bomlik, nagymértékben ellenáll a mikróbák tevékenységének. Szerkezete nem teljesen ismert, váza fenilpropán származékokból épül fel. A humuszképződésben jelentős szerepet játszik, hiszen többé vagy kevésbé átalakult formában beépül a humusz anyagába.

A szerves kötésű nitrogén zöme az aminosavakban és aminocukrokban található.

A szerves-anyagok lebontása során illetve növényi és állati váladékokkal szerves savak kerülnek a talajba. Nagyobb mennyiségben a hangya- és ecetsav, kisebb mennyiségben oxálsav, borkősav, citromsav képződhet.

A szerves foszfor-vegyületek a talaj foszfortartalmának akár 80 %-át is magukba foglalhatják. Leggyakoribb vegyületeik az inozitfoszfátok a foszfor-lipidek és a nukleinsavak.

A nem-humifikált anyagokhoz tartoznak még a szerves kén-vegyületek.

A szerves kiindulási anyagok a következők:

- a növényi fotoszintézis során előállított biomassa: falevelek, tűk, ágak, lágyszárú növények, melyek elhalva lehullanak a talajra és avart képeznek
- elhalt gyökerek

- gyökerek és mikroorganizmusok váladékai
- a talajban élő állatok és mikroorganizmusok ürüléke és elhalt szervezete.

A biomassa **mineralizációja** három lépcsőben játszódik le:

Az **első fázis** a növényi szervek ill. állatok elhalása előtt vagy közvetlenül ezután kezdődik és az elhalt szervezetek saját anyagainak enzim-reakcióiból áll. Az enzimek hatására a sejtek belsejében lévő nagymértékben polimerizált vegyületek hidrolízis és oxidáció következtében építőkövekre bomlanak (pl. keményítőtől cukor lesz), a fehérjék aminosavakra bomlanak, klorofillból pedig pheo-fitin lesz. Ezen reakciók közben antociánok is keletkeznek, melyek a levelek őszi elszíneződését okozzák. Ezen kívül a jelenlévő ásványi tápanyagok nagy része (Fe, K, Mg, stb) szabaddá válik.

A **második fázisban** mechanikus aprítás történik, a makro- és mezofauna élőlényei az elhalt biomasszát szétrágcsálják, de kémiaiilag nem változtatják meg. Eközben a talaj felszínén lévő, felaprított növényi maradványokat a talaj mélyebb rétegeibe bedolgozzák. A giliszták és más állatok bélcsatornájában azután a felaprított maradványok a bélflóra segítségével egy emésztési folyamaton mennek át és a talajrészecskékkel intenzíven összekeverednek.

A **harmadik fázisban** a felaprított növényi és állati maradványokat és a talajban élő állatok ürülékét a mikroorganizmusok átalakítják. A legkönnyebben lehet a kis molekulájú szénhidrátokat, pektineket és fehérjéket lebontani. Mivel az állati szervezetek főként ilyen anyagokból állnak (kivéve a kitint) igen hamar elbomlanak. A növényi maradványok cellulózban és ligninben gazdag részei sokkal lassabban bomlanak el. Először a gombák és a specializált baktériumok a cellulózt bontják el. A lignint csak akkor bontják el, ha könnyebben bontható anyagok (pl. szénhidrátok) nincsenek jelen. Ezalatt az elbontási folyamat alatt a biomassa eredeti molekula-szerkezete teljesen eltűnik.

A biomassa lebontásakor keletkező anyagokat a talaj mikroorganizmusai különféleképpen hasznosítják: az anyagok jelentős részét heterotróf baktériumok energia-termelés céljából oxidálják.

Eközben aerób körülmények között végtermékként H₂O és CO₂ keletkezik, míg a megkötött ásványi anyagokat vagy felveszik a baktériumok, vagy a talajoldatba kerülnek. Anaerób körülmények között akkor keletkezik CO₂ és H₂O, ha még más oxidálószer (elektron-akceptorok) mint pl. NO₃, Mn⁴⁺ vagy Fe³⁺ is jelen van. A lebontás azonban igen sok esetben nem tökéletes, és sokkal rosszabb energia kihasználással olyan szerves anyagok keletkeznek, mint a zsírsavak, esetleg a metán. A lebomlási termékek egy részét a baktériumok közvetlenül felveszik és saját szervezetük felépítésére használják.

A biomassa lebontásának sebessége erősen függ az anyagi összetételétől. Minél nagyobb a lignin és cellulóz tartalom, annál lassabban megy végbe a mikrobiális lebomlás, míg nagy mennyiségű könnyen lebontható nitrogén tartalmú anyag jelenléte a lebontást gyorsítja. Mivel a növények korával a cellulóz-tartalmú sejtfalképző anyagok mennyisége nő, ezért idősebb növények maradványai lassabban bomlanak el, mint a fiatalabb növényekéi. Különböző növényi részek lebonthatósága is eltérő. Pl. a gyökerek xylemje, a levelek epidermisze és erei lassabban bomlanak el, mert ligninben gazdagabbak. Sok ásványi tápanyagot tartalmazó növényi részek általában gyorsabban bomlanak el, mint a kevés tápanyagot tartalmazók és a mikroorganizmusok ezeket az elemeket saját anyagcseréjüknel felhasználhatják.

A mérsékelt égövben a talajban élő legtöbb élőlény hőmérsékleti optimuma 25-30 C^o, ha tehát a hőmérséklet csökken, akkor a lebomlás sebessége lelassul.

A biomassa lebomlása oxigénben gazdag talajokban sokkal gyorsabb, mint oxigénhiány esetében, mivel az első esetben energetikailag előnyösebb körülmények között megy végbe.

A kis pH-értékű talajokban jelentkező tápanyaghiány jelentősen gátolhatja a lebontást. Ez különösen akkor fordul elő, ha a biomassa is kevés tápanyagot tartalmaz (pl. fenyvesek

avarja). Az ilyen erdőkben a következő lombohullásig nincs elegendő idő a teljes lebontásra és a részben elbontott avarból vastag szerves-anyag keletkezik.

Ha a növényi maradványokkal gátló anyagok (pl. fenol jellegű vegyületek, tanninok, stb.) kerülnek a talajba, akkor a mikrobiális lebontás hosszabb időre megszakadhat, amint ezt a nyershumuszt szolgáltatató növényeknél - mint a fenyő - feltételezik.

A **humuszképződés** négy lehetséges biokémiai úton mehet végbe.

1. út: A mikrobiális átalakítás anyagcsere melléktermékei a redukáló cukrok, valamint az aminosavak nem-enzimes polimerizáció során barna nitrogén tartalmú polimervegyületeket hoznak létre.

2. út: Cellulózból vagy más nem-ligninszerű anyagból polifenolok szintetizálódnak és enzimes úton kinonokká oxidálódnak, amelyek azután humuszanyagokká polimerizálódnak amino vegyületek jelenlétében vagy távollétében.

3. út: A lignin mikrobiális bontása során létrejövő fenolaldehidek és savak enzimes átalakítás során kinonokká alakulnak, amelyek azután az előző esetben leírt módon polimerizálódnak humuszanyagokká.

4. út: A mikroszervezetek által nem tökéletesen átalakított ligninből keletkezett maradványvegyületek demetileződnek, oxidálódnak és kondenzálódnak olyan nitrogén tartalmú vegyületekkel, mint a fehérjék és így jönnek létre a humuszanyagok.

Régebben a lignin elmélet (4. út) volt leginkább elfogadott, míg manapság inkább a polifenol elméletet (2. és 3. út) tekintik bizonyítottnak.

A humifikált anyagok vagy humuszanyagok a mikrobiális bontásnak ellenálló illetve bontható szerves vegyületek keveréke, mely magába foglalja a humin-, fulvo- és himatomelán savakat, valamint a humint. A humuszanyagok amorf, kolloid-diszperz anyagok, sárgától barnás-fekete színnel és nagy molekulatömeggel.

A humuszanyagok molekuláris szerkezeti felépítése jelenleg még pontosan nem ismert. Kimutattak azonban több molekuláris építőelemet (pl. kinonok, stb.), különféle kötéstípusokat (pl. észter-kötés, stb.) és funkció csoportokat (pl. karboxil-csoport). (6.2. táblázat)

A humuszanyagokat fizikai-kémiai módszerekkel vizsgálva a következő főbb szerkezeti jellemzőket lehet kimutatni:

- igen sokféle funkciós csoporttal rendelkeznek, ezek reakcióképessége különböző;
- makromolekuláris vázszerkezeten anionos jelleg (negatív töltés) alakul ki;
- hidrofílek: erős hidrogénkötést tudnak létesíteni a vízmolekulákkal, szolvatálva a poláros COOH és OH csoportokat;
- szerkezetük labilis: a molekulák egymás között asszociálhatnak, és a pH-tól, a redox feltételektől, az elektrolit-koncentrációtól és a funkciós csoportok kötődésétől függően a szerkezet változhat.

A humuszsavak szerkezetére vonatkozó igen sok vizsgálat alapján a molekulák az alábbi szerkezeti egységekből épülnek fel:

- aromás váz: izociklikus és heterociklikus gyűrűk láncolata, melyben hidroxikarbonsav és kinoid struktúrájú egységek dominálnak.
- a váz egyes részeit hidak kapcsolják össze: $C - C$; $C - O - C$; stb.

- a vázhoz - a talaj típusától, fizikai és kémiai tulajdonságaitól függően - eltérő gyakorisággal és eltérő megoszlásban, fehérje, peptid, aminosav vagy szénhidrát oldalláncok csatlakoznak;
- a humuszsavak tulajdonságait jelentősen befolyásoló funkciók csoportok mind a vázon, mind az oldalláncokon megtalálhatók. Az oxigéntartalmú csoportok: - COOH, fenolos-OH, alkoholos-OH, $\text{C}=\text{O}$ a savas tulajdonságok; az =NH és az -NH_2 pedig a bázikus jelleg hordozói.

A molekulák nagysága a váz méretétől, a hidrofilitás pedig elsősorban az oldalláncok hosszától és minőségétől függ. Az 6.2. ábra a humuszsavak felépítésének elvét kívánja bemutatni. Pontos szerkezeti képletet megadni igen nehéz, a az ábrán látható molekula csak egy építőeleme az igazi óriás-molekulának, viszont jól mutatja a huminsav vázát, az összekötő hidakat és a funkciók csoportokat, melyekben a huminsavak rendkívül gazdagok.

A humuszanyagok elsősorban C, H, O, N, P és a elemekből állnak. Az igen heterogén összetétel mellett a széntartalom általában 50 % körül van. A nitrogén minden humuszanyag fontos alkotórésze. A N-tartalmú molekula alkotóelemek fő részét az összes szerves anyag 30-70 %-át kitevő aminosavak és aminocukrok alkotják. A C/N arány a huminsavaknál 7-15 között változik, és 20-100 között a tisztított fulvosavaknál. A humuszanyagokban mindig van kén is (C/S: 100-200). Mezőgazdaságilag hasznosított talajokban a kén 90 %-a humuszanyagokban van kötve. Foszfor is gyakran fordul elő humuszanyagokban, egyes esetekben az összes foszfortartalom 25-35 %-át is kiteszi az így kötött foszfor. A humuszanyagok a felsorolt nem-fémeken kívül fémeket is tartalmaznak: vagy kicserélhető formában (Ca, Mg), vagy komplexekben kötve (Cu, Mn, Zn, Al, Fe).

A lúg- és savoldhatóság alapján a humuszanyagokat fulvo- és huminsavakra, valamint huminra osztjuk fel. A huminsavak csoportját még tovább osztjuk barna és szürke huminsavakra. Továbbá le lehet választani az etanolban oldható himatomelánsavakat. (6.3. ábra)

A fulvosavak kifejezetten savjellegű vegyületek. Alacsony pH-án szalma-sárga, pH=3 közelében narancs-sárga, magasabb pH-án borvörös színűek. A huminsavaktól kisebb molekulatömegükkel (kb. 800-9000) és általában nagyobb funkcionális-csoport tartalmukkal (főleg karboxil csoportok) különböznek. Ennek tudható be, hogy jelentős az aciditásuk és komplexképző képességük is. A poliszacharid-egységek aránya 30 % is lehet. A fulvosavak és sóik, a fulvátok, részben vízoldhatók, mangán- és vasoxidokat redukció segítségével feloldanak és fémionokat komplex alakban megkötnek. (6.3. táblázat) A fulvosavak hidrogénkötések által összekapcsolt fenolkarbonsav asszociációkat tartalmaznak. A sajátos szerkezetből adódóan a flexibilis molekulán belül különböző méretű üregek is vannak. Ezekbe az üregekbe kis tömegű szerves vegyületek (peszticidek, oldható cukrok), illetve fémionok hatolhatnak be, így adszorpció nemcsak a külső felületeken, hanem a molekulán belüli belső felületen is lehetséges. A fulvosav szerkezete 2,5 pH-nál háromszintű aggregálódást mutat 3,5 pH-nál szivacszerű szerkezetet vesz fel, 4,5 pH-nál viszont már egy lepelszerű szerkezet alakul ki.

Talajokban a fulvosavak gyakran adszorbeált alakban fordulnak elő, pl. vas- és alumíniumoxidokra, agyagásványokra és nagyobb molekulájú szerves vegyületekre adszorbeálódnak.

A huminsavaknak nagyobb a molekulatömegük (kb. 100.000) és több aromás alkotórészt és $\text{-CH}_2\text{-}$ csoportot, de kevesebb poliszacharid töredéket tartalmaznak, mint a fulvosavak. A huminsavak vízben nehezen oldódnak és többértékű kationokkal (Ca, Mg, Fe, Al) nehezen oldódó vegyületeket képeznek (humátok). A huminsavak savjellege, a ezzel együtt kationcserélő képessége - éppúgy, mint a fulvosavaknál - a -COOH- és a fenolos -OH-

csoportok jelenlétén alapszik, ezeknek a csoportoknak a mennyisége azonban a huminsavaknál csekélyebb, mint a fulvosavaknál. A huminsavak csoportjában a himatomelánsav a legkisebb, a szürke huminsav pedig a legnagyobb polimerizációs fokú és molekulatömegű. Ebben a sorrendben nő a koagulációképességük és sárgás-barnától szürkés-feketéig mélyül a színük. A huminsav szerkezetére vonatkozó szkennig elektronmikroszkópos vizsgálat szerint 2-3 pH között a huminsav hosszan elnyúló rostos szerkezetet mutat, amely a pH növekedésével finomszövetű hálavá áll össze és szivacszerű szerkezetet hoz létre. pH 7 fölött pedig lepelszerű szerkezet alakul ki.

A huminanyagok az előzőeknél nagyobb molekulatömegű, a talaj ásványi részéhez igen szorosan kapcsolódó humifikálódott szerves anyagok.

A humuszanyagok tehát jórészt kolloid állapotú, inkább amorf, mint kristályos anyagok. Sőt, a humusz fajlagos felülete és adszorpciós kapacitása nagyobb, mint a agyagásványoké. A humusz kationcserélő kapacitása 150-300 mgeé/100 között változik, fajlagos felülete igen nagy - 800-900 m²/g is lehet.

A talajban lévő humusz és nem-humusz anyagok egyaránt jelentős szerepet játszanak a talajban végbemenő kémiai, biológiai és fizikai folyamatokban. A nem-humusz-anyagok elsősorban, mint a mikroorganizmusok táplálék- és energiaforrásai és a talaj természetes termékenységének forrása rövid távon fejtik ki hatásukat. A humusz hosszútávú hatást fejt ki a jó talajszerkezet fenntartásával és a talaj kationcserélő, puffer- és víztartó képességének fokozásával.

A növényi **tápelemek** lassú felszabadulása a lebomló humuszból a talaj igen lényeges funkciója. Különösen fontos a szerves anyag szerepe a nitrogénllátás esetében, mivel a legtöbb talajban a nitrogén 95 %-ban szerves kötésben van jelen, de fontos a foszfor és a kénellátás esetében is. A C/N, C/P, C/S arányok nagy szerepet játszanak a tápanyagok mennyiségének szabályozásában. Általános szabályként mondható, hogy akkor van tiszta mineralizáció, ha a C/N arány 20:1-nél, a C/P és a C/S arány 200:1-nél kevesebb. Tiszta immobilizációról viszont akkor beszélünk, ha nitrogén esetében a C/N arány 30:1, foszfor esetében a C/P arány 300:1, és kén esetében a C/S arány 400:1 vagy ennél nagyobb. (6.4. ábra)

A humusznak - még a talaj savanyú pH-értékei mellett is - negatív töltése van. Ez főként a karboxil és a fenolos OH csoportok disszociációjának tudható be. A karboxil csoportokról már 3,0 pH-érték körül disszociálnak a protonok, a negatív töltés lép fel. Ez a negatív töltés még nagyobb lesz, amikor pH=9-nél a fenolos -OH-ok is leadják protonjaikat. Ez a negatív töltés teszi lehetővé, hogy a humusz-molekulák számos kémiai reakcióban vegyenek részt: a már említett kationcserében, komplexképzésben, kelátképzésben, szerves anyagok és agyagásványok megkötésében. Ez a negatív töltés teszi lehetővé, hogy a humusz bizonyos szerves vegyületekkel szemben is kationcserélőként tud viselkedni (pl. a peszticidekkel szemben, melyek tetraédes koordinációban pozitív töltésű N-atomokat tartalmaznak).

A humusz karboxil, hidroxil, karbonil és aminocsoportjai széleskörű lehetőséget nyújtanak hidrogén-kötések létesítésére. A viszonylag csekély kötési energia ellenére, a hidrogén-kötések igen fontos reakció-mechanizmust képviselnek. A talaj szerves anyagának nagy része nem rendelkezik töltéssel. Ennek ellenére erősen reagálni tud a szerves vegyületek töltéssel nem rendelkező részével van der Waals kölcsönhatások segítségével. Ilyenkor két molekula között, igen kis távolság (0,1 nm) esetében, egymást vonzó kölcsönhatás lép fel. Két molekula között a van der Waals kölcsönhatás ugyan igen gyenge vonzóerőt képvisel, de ha egy

polimer szerkezet, mint a humusz esetében, sok molekula között egyidejűleg lép fel a kölcsönhatás, akkor ez additívan összetevődik és a kötés igen erős lesz.

A kicserélhető alakban való megkötés mellett a humuszanyagok sok fémiont erősebben is meg tudnak kötni, **kelátokat** tudnak képezni.

A funkciós csoportoknak a fémionokkal szembeni affinitása nem azonos erősségű, hanem az alábbi sorrendben csökken:

$-O^- > -NH_2 -N=N- > =N- > -COO^- > -O- > =C=O$.

Savanyú közegben az Al- és Fe-komplexek, semleges és lúgos kémhatású anyagokban pedig - kis stabilitásuk ellenére - a Ca- és Mg-komplexek vannak túlsúlyban a nagy Ca- és Mg-koncentráció miatt.

A fémionok közül mindenekelőtt a Fe és Al, valamint az esszenciális nehézfémek (Mn, Cu, Zn, stb.) és a potenciálisan mérgező fémek (Hg, Cd, Pb, stb.) oldhatósága nő meg jelentősen oldható fém - szerves anyag - komplexek képződése következtében.

A humuszanyagok a talajban nemcsak a szerves-anyagokhoz, hanem a talajásványokhoz, agyagásványokhoz is kapcsolódnak.

Az agyagásványok és a humusz közötti kapcsolat leggyakrabban kationcserével történik.

A szerves-ásványi kapcsolatok jelentősége a talaj szempontjából az, hogy a szerves anyagok ásványi részecskéket kötnek egymáshoz, és így a talajban egy stabil aggregát-szerkezet jön létre. Az agyagásványokhoz való kötődés viszont a szerves anyagokat a mikrobiális lebontással szemben ellenállóbbá teszi.

A mikrobákkal szembeni ellenálláshoz még az is hozzájárul, hogy a mikrobiális enzimek is megkötődnek az agyagásványok felületén és ezáltal aktivitásuk gátlódik.

A talajok szerves-anyagának és humuszának talán legfontosabb szerepe az, hogy a makro- és mikroorganizmusok számára **energiaforrásként** szolgál. A heterotróf talaj mikroorganizmusoknak pedig egyenesen életfeltétele a szerves anyag jelenléte.

A humusz fizikai hatása közül leglényegesebb, hogy elősegíti az aggregát-szerkezet képződését. A humuszkolloidok - beleértve a huminsavat és vízben nem oldódó sóit, pl. a Ca- és Mg-humátokat - amorf és enyvszerű anyagok. Ezért alkalmasak a szerves kolloidok kötésére, a talajaggregátumok képzésére. Az intenzív talajművelést kísérő talajszerkezet romlás kevésbé súlyos a megfelelő mennyiségű humuszt tartalmazó talajok esetében. Ha a humusz elbomlik, a talaj kemény és tömődött lesz. Az aggregát-szerkezet kialakulása előnyösen befolyásolja a talajok levegőzését, víztartó-képességét és átjárhatóságát.

A humusznak igen nagy a vízkapacitása: saját tömege 3-5-szörösének megfelelő vízmennyiséget tud megkötni. A sötét, fekete vagy barna szín általában a nagy humusztartalmú talajok jellemzője. Ennek előnye, hogy tavasszal elősegíti a talajok felmelegedését.

A talajok humusztartalmát az **éghajlat** ill. annak egyes tényezői is befolyásolják. Hűvösebb éghajlaton a mikroorganizmusok tevékenysége gátolt, a hőmérséklet emelkedésével a mikrobák tevékenysége fokozódik a humusz lebontása is gyorsul. A csapadék mennyiségének túlzott növekedése fokozza a talajban az anaerób körülményeket, a ez a szervesanyag lebontását gátolja, a felhalmozódás mértékét pedig növeli. A szárazság is gátolja a mikrobák tevékenységét, a lebomlott biomasszából keletkező humusz felhalmozódik, nem bomlik tovább. A talaj pH-ja indirekt hatást gyakorol a humusztartalomra. Erősen savanyú talajokban a humifikálódás lassú, a növényi maradványok lassan bomlanak, a mikrobák tevékenysége pedig korlátozott. Karbonátos talajokban gyakran igen sok szerves anyag halmozódik fel az

A-szintben, ami glejes talajok esetében a túl nagy, rendzinák esetében a túl csekély nedvességtartalomnak tudható be. A talajok meszezése a giliszták és más talajlakó állatok, valamint a sugárgombák aktivitását növeli, a fém kationok kicsapódását megkönnyíti, a ezáltal a humuszanyagok stabilitására kedvező hatást gyakorol.

Kemény anyaközetten vékony talajréteg képződik, ezen kevés növény tud megtelepedni, az ilyen talajnak a humusztartalma is csekély lesz. A több tápelemet adó anyaközetten több növényi anyag terem, a így több szerves anyag is keletkezik. Meleg, jól szellőző, homokos talajokban gyorsabb a szerves anyag lebontása. Az agyagos talajokban nagyobb a szerves anyag tartalom. Adott éghajlati viszonyok mellett a talajok agyagtartalmával együtt nő a C-tartalom is (1 %-os agyagtartalom emelkedés általában 0,05 %-os C-tartalom növekedéssel jár együtt. A talajok szerves anyag tartalma a mélységgel is változik: a legnagyobb a felső 10-20 cm-es rétegben ásványi talajokban általában 1-6 %. A talajok szerves anyag tartalmát a szerves-C tartalomból egy szorzó faktor segítségével lehet kiszámítani: szerves-C tartalom % x 1,9 = szerves anyag %.

A legtöbb talaj humusztartalma kvázi-egyensúlyban van, vagyis a humusz mennyisége egyik évről a másikra nem változik szignifikánsan. A szerves anyag szintje a talajban általában akkor csökken, amikor a talajt **művelésbe** vonják, de bármilyen nagymértékű is ez a csökkenés, egy alacsonyabb szinten újabb egyensúly alakul ki. Az új egyensúly kialakulásához hosszabb idő, 60-100 év is szükséges lehet. Az évenként lebomló és a keletkező humusz mennyisége egyensúly esetén megközelítően azonos, a legtöbb talajnál évi 2000-4000 kg/ha. A talajba került szerves anyag maradványoknak ez csak egy tört része, hiszen a maradványok nagyobb része úgy bomlik el, hogy nem humusz képződik belőle.

Minél gyakrabban művelik a talajt egy év folyamán, annál jelentősebben fog az egyensúly a csekélyebb mennyiségű humusztartalom felé eltolódni.

Az éghajlatban kis területeken belül fennálló különbségek következtében pl. déli lejtőkön a magasabb hőmérsékletek miatt fokozottabb a szerves-anyag lebontás, mint északi lejtőkön és ennek következtében az északi lejtők talajaiban több humusz található. A lejtőkön a talajok humusztartalmát az erózió is befolyásolhatja: a lejtő felső részének Ah-szintjéből a lejtő lábához kerül a talaj, a így a humusztartalmú szint a lejtő tetejétől a lába felé haladva mélyebb rétegű lesz.

Magasan álló talajvíz hatására jelentősebb mennyiségű szerves anyag halmozódik fel, mert az oxigénhiány gátolja a növényi maradványok lebomlását (láp).

Humuszosodás különböző földrajzi övezetekben

A szerves maradványok bomlásának sebességét és a képződő humusz tulajdonságait elsősorban az éghajlati körülmények határozzák meg. A trópusokon az állandóan nagy hőmérséklet és a sok csapadék kedvező körülményeket teremt a mikroszervezetek számára a növényi maradványok bontásához. Ilyen körülmények között a sok szerves anyag gyorsan lebomlik, és nem halmozódik fel humuszként átalakulva a talajban. Az ásványosodott tápanyagokat pedig vagy azonnal felveszik a növények, vagy kimosódnak a talajból a bő csapadékkal. Trópusi talajokban tehát a biológiai körforgás nagyon gyors, ezért a tápanyagok rövid ideig tartózkodnak a talajban.

A nedves, mérsékelt éghajlaton az erdők alatt a humuszképződés lassú. Ez részben a mikroszervezetek tevékenysége számára kedvező időszak rövidségével, részben pedig az alacsonyabb hőmérséklettel magyarázható. Ezek eredményeként a szerves maradványok jóval tovább maradnak a talajban, többé-kevésbé bomlatlan állapotban, mint a trópusi talajokban. A bontási folyamatok terméke a huminsav, ami fontos szerepet játszik a kilúgzási

folyamatokban. E talajokra éppen ezért a kimosódás jellemző, ami a talajok kilúgzott A szintjében mutatkozik meg.

A hideg éghajlatú sarki övben humuszképződés gyakorlatilag egyáltalán nincs. Itt rendszerint anaerob körülmények uralkodnak, a hőmérséklet is állandóan alacsony, ezért a mikrobiológiai tevékenység jelentéktelen. Ezek eredményeként a bomlatlan szerves anyag vastag rétegben halmozódik fel, ami láp- és tőzegtalajok kialakulásához vezet. A száraz, forró sivatagokban sincs gyakorlatilag humuszképződés, főként a gyér növényzet és a kevés csapadék miatt.

A mérsékelt éghajlatú területeken a füves puszták talajaiban jelentős mennyiségű humusz képződik és halmozódik fel, mivel a száraz nyár és a hideg tél gátolja a további ásványosodását. Az átalakulás sebessége a korlátozó tényezők ellenére jelentős.

Nitrogén körforgalom

A **nitrogén** kozmikus gyakoriságát páratlan rendszáma ellenére nagynak tekintik. Ebben valószínűleg jelentékeny szerepe van annak, hogy főleg az égitestek ismert felső külső öveiben, légkörében halmozódik fel. Itt túlnyomóan ammónia alakjában jelentkezik. Földi viszonylatban jelentékeny része ugyancsak a légkörben dúsul, de itt szabad N_2 alakjában.

Az első periódus egyes elemei (O, N, O) ui. kettős és hármas kötésekre is alkalmasak. A nitrogéngázban is ilyen, hármas kötés van: $N \equiv N$. Ezek a többes kötések különösen stabilisak.

Elektronszerkezetiileg ez abból következik, hogy az 5-értékű elemek elektronhéjukat, oktetté legegyszerűbben ilyen hármas kötéssel egészíthetik ki. Egy másik lehetőség erre 3 elektron felvétele, vagyis az N^{3-} -anionná alakulás, a harmadik pedig 3 elektronpár kötés létrehozatala, amilyen az ammóniában NH_3 van.

A nitrogén-atom külső hájában 3 párosítatlan p elektront tartalmaz (két 2s elektronja páros), és így tulajdonképp 3-értékű. NH_3 protonfelvétellel NH_4 -gyé alakulhat, ebben azonban a + magtöltések száma 1-gyel nagyobb az elektronok számánál, a ezért az NH_4^+ egyértékű ion. Egyébként a N kis ionrádiuszának megfelelően legfeljebb csak négyes kötést alkothat tetraéderesen (NH_4).

A természetben gyakori nitrát-csoport (NO_3^-) sík szerkezetű, hasonlóan a $(CO_3)^{2-}$ és $(BO_3)^{2-}$ -gyökhöz.

A nitrátgyökről feltételezik, hogy a N-atom elektronhiánya (oktett helyett 6 elektron) miatt az oxigén-atomokat egyenlően deformálja, magához húzva azok szabad elektronpárjait, és így némileg közös elektronburok keletkezik.

A nitrogént általában atmofilnek mondjuk, de a kőzetekben elrejtve, sőt az üledékekben önálló ásványokként is oly mennyiségben fordul elő, hogy valószínűbb a szedimentofil jellege, noha elegendő elemzési adat hiányában ez határozottan még nem dönthető el. A vulkáni gázok nagy N-tartalma szedimentofiliára utal.

Szedimentofil jellege inaktivitása miatt mindenestre gyengébb, mint az oxigéné és a fluoré. Így kevésbé lép reakcióba a szilárd kéreg vegyületeivel.

A szilikát-meteoritokban (a kondritokban 0,9 g/t), a magmás kőzetekben és a vulkáni gőzökben (átlag 46,3 g/t) talált nitrogént régebben végeredményben a levegőből való adszorpció útján származtatták. Valószínű, hogy ezekben a geofázisokban is a nitrogén részben eredeti alkotórész.

A meteoritokban legalábbis részben nitriddként fordul elő (osbornit TiN), vagyis semleges, ill. csaknem anionos alakban. A kősórácsú TiN -ben a Ti a legszorosabb fémes elrendeződésben van; ennek apró hézagait tölti ki a kicsi, nem-fémes nitrogén-atom.

A nitrogén eloszlás az egyes földövekben

	N-tartalom, $\times 10^{16}$ kg

Szilárd földkéreg (Litoszféra)	16,360
- magmás kőzetek	
Kéreg	100
Köpeny	16,200
Mag	13
- üledékek (felhalmozódott N)	35-55
- szén	0,007
- tengerfenék szerves vegyületei	0,054
- talajok	
Szerves anyaga	0,022
Agyagban fixált NH ₄	0,002
Atmoszféra	386
Hidroszféra	
Oldott N ₂	2,19
Vegyület N ₂	0,11
- Bioszféra	0,028-0,065

A nitrogén mennyisége a magmás kőzetekben majdnem állandó, ill. a kőzet savanyosodásával kissé csökkenni látszik dunit átlag 46, gabbro és gránit átlag 37 g/t. Ez mindenesetre nincs összhangban azzal a feltevessel, hogy a magmás kőzetekben a nitrogén ammónia-kötésben volna jelen a K helyettesítőjeként: az (NH₄) ionrádiusza ugyanis 1,43 Å, tehát közel áll a K-éhoz, a dunitban pedig alig van K.

A lávák felületén a N-tartalmú vulkáni gőz jellemző N-ásványokat hoz létre: szalmiákat NH₄Cl, néha még nitridet is: siderazot Fe₅N₂ stb.

Az üledékes kőzetekben egyrészt félig kovalens, és így határozatlan vegyértékű organikus kötésben, másrészt nitrátként, tehát + 5-értékű kationként található.

A magmás kőzetek mállásából 7,4 g/cm² N származik, míg az üledékekben 15 g/cm² (újabb számítások szerint 80 g/cm²), a levegőben pedig 755 g/cm² N van. Ez is arra mutat, hogy a nitrogén egy része a vulkáni gőzökből származik, noha már az ós-atmoszféra is tartalmazhatott N-t.

A folyóvízben a nitrogén főleg nitrát alakjában szállítódik. Mennyisége itt átlag 0,9% N az oldott szilárd maradékban. Ez részben szerves, részben vulkanikus, részben pedig légköri eredetű.

Minthogy a nitrogént a tengervízi élő szervezetek felhasználják, a tengervízben rendszerint erősen változó, de csak kevés, többnyire 0,1 %-ot el nem érő N van, főleg szerves vegyületek, kevesebb ammónia, még kevesebb nitrát és nitrit alakjában. Megjegyzendő, hogy az ammónia minden más gáznál jobban oldódik vízben, 1 térf. víz 0°-on 1200, 20°-on 700 térf. ammóniát old. Ezenkívül egy kevés oldott N₂ is van a tengervízben.

Az üledékes kőzetekbe a nitrogén részben szervesen kötött állapotban kerül (kőolaj, kőszén, bitumenes. üledékek). Egy része kitinként nagyobb mértékben meg is kötődik. A kitin a nitrogén egyik legellenállóbb vegyülete. Azonban a kitin is elbomlik az üledékes kőzetekben; ha a kitin nem bomlana el, a levegő teljes N-tartalmát az élőlények kitin-termelése 41 millió év alatt kimerítené.

Hosszú ideig szárazabb területeken - pl. Alföldünk egyes részein is - az elbomló szerves anyagokból, vizeletből nitrátbaktériumok hatására nitrátok keletkeznek kivirágzásként.

Az erősen oxidált sivatagi evaporitokban a chilei salétromban van a N-sóknak a legfontosabb gyakorlati felhalmozódása. A chilei salétromban olyan elemek is felhalmozódnak, amelyek nagy redoxpotenciál mellett komplex ionokat alkothatnak: borát, perklorát, jodát, bromát, szelenát.

A chilei salétrom képződésére nézve a következő felfogásokat említhetjük: 1. A nitrát az uralkodó Ny-i szelek által a szomszédos szigetekről befújtt madárguanóból származik. Ez esetben azonban foszfátoknak is jelen kellene lenniük. Ebből tehát a nitrátok végeredményben kioldódással, távolra szállítással származhatnak 2. a nitrát helyi eredetű szárazföldi szerves élet anyagából, például alluviális talaj szerves anyagainak oxidációjából, vagy időközönként trópusi áradásokból származik. Egyik itteni sivatagi medencében pleisztocén korú tavikréta és diatoma föld fordul elő kovás mészkővel; 3. valamilyen tengeri döntéssel idekerült tengeri alगतөmegeből származik. Ennek valószínűsége csekély a salétrom-előfordulásoknak helyenként 3800 m-es magassága és a tengertől 300 km-t is elérő távolsága miatt. Lehet azonban régi tengerekről is szó, amelyek a pampát egykor elborították. Mindenesetre tengerre utal a jódtartalom; 4. a N és B együttes előfordulása vulkáni gőzök hatására utal. A törmelékes anyag valóban részben vulkáni eredetű; 5. a nitrogén a levegőből származik villámlások útján; a száraz levegőben N-oxidok keletkeznek, amelyek nitráttá oxidálódnak és ez a fanglomerátokat összekötő arid talajkivirágzásokkal együtt kikristályosodik. A chilei salétrom így a nedves tengeri és a száraz, de magashegyi éghajlat ritka szomszédságának különleges terméke. A tengerközeli levegő nagy jódtartalmából a caliche jód-gazdagsága levezethető. Képződése mindenesetre komplex folyamat, és többszöri át- és összemosás is szerepet játszhatott benne.

A nagy redoxpotenciál és a változó vegyértékű elemek rendkívül nagy ionizációs foka létrejöhet az elektromos kisülések (villámlások) hatására, vagy pedig talán a szerves anyagok felszíni bomlástermékeinek szilárd alakban való felhalmozódása által. A szerves anyagok bomlása ui. nagy mennyiségű oxigént használ fel, ill. köt meg. Ezért redukáló hatású a szerves anyag diagenéziskor. Minthogy a felszínen oxigén bőségesen áll rendelkezésre, a bomló szerves-anyag az oxigént mintegy felhalmozza. Nedves klímában a könnyen oldódó oxidációs termékek kioldódnak, de arid területen egy helyen felhalmozódhat az oxigénben meggazdagodott anyag.

A nitrogén a C-, H- és O-nel együtt a legfontosabb biológiai elem. Az élőanyag, a fehérje 16-17% N-t tartalmaz. A nitrogén jelenkori körforgalmában is a szerves életnek van döntő szerepe.

Ez a körforgalom a következő. A levegő szabad, N-ját - főleg a hüvelyesek gyökerei körüli - talajbaktériumok, de egyes kék algák is, nitráttá alakítják. (Nitrogén-asszimilációra egyébként már vízi mikroorganizmusok is képesek.) A nitrátokból a növények fehérjét készítenek, amelyeket azután az állatok is felhasználnak. A nagyobb fejlettségi fokú állati szervezetek ennek anyagcsere-melléktermékeit karbamid $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -ként ürítik ki, amit a mikroorganizmusok könnyen ammóniává alakítanak. Viszont a madarak és a kétélűek fehérje-emésztése a nehezebben oldható karbamidsav $\text{CONH}_2.\text{OH}$ termelésével jár, ami ezért szilárd közetként is inkább felhalmozódhat: guano. Azonban főleg csak a kevésbé átalakult, frissebb guanóban vannak még N-ásványok: szalmiak NH_4Cl , struvit $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oxammit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; később ezek elbomlanak. A szárazföldi élőlények hulláinak N-vegyületeiből is levegőn bakteriális működésre ammónia, ebből nitrit, végül nitrát keletkezik, a ez feloldva a folyóvizekbe kerül, részben pedig denitrifikáló baktériumok hatására nitritté, majd szabad nitrogénné alakul és a levegőbe kerül vissza. A tengeri állatok fehérje-emésztése ammónia-termeléssel jár; ez ugyancsak főleg a tengerfenék vizében részben bakteriális hatásra nitráttá oxidálódik.

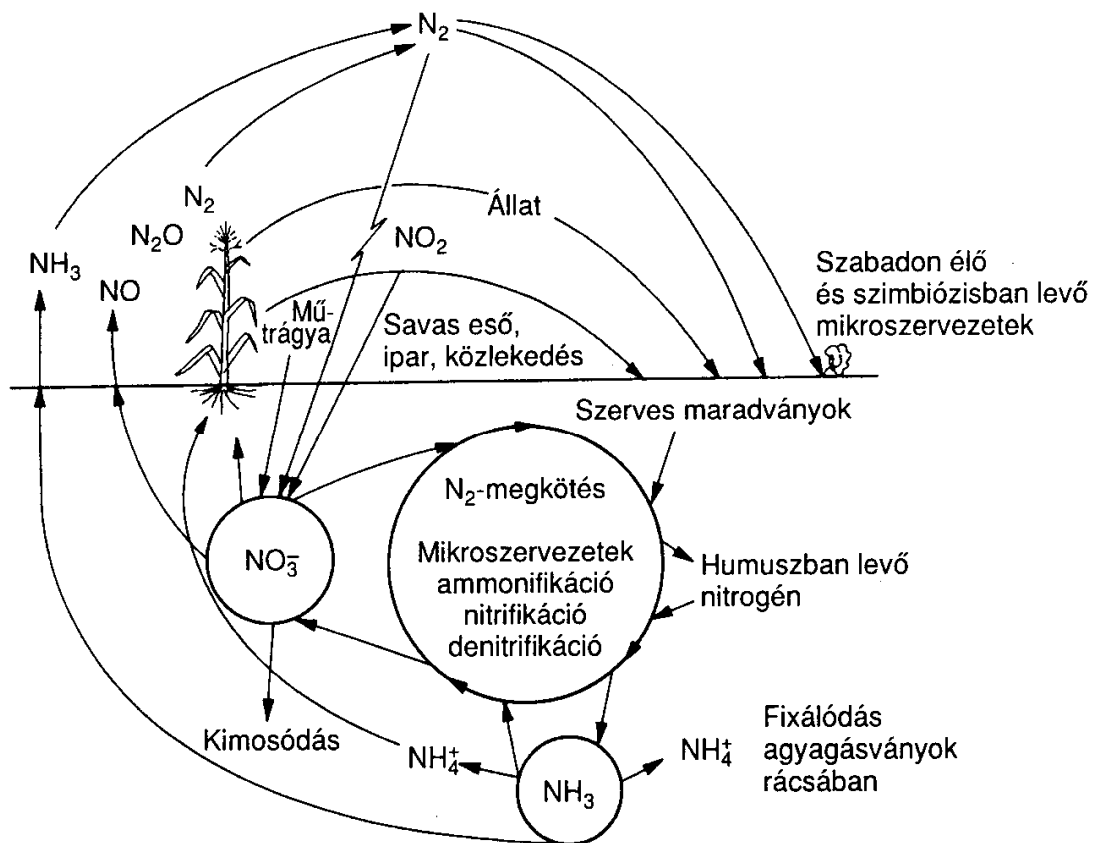
A levegőben nitrogén csak kb. 100 km magasságig található, ezen felül a még könnyebb H és He válik túlnyomóvá. A levegőben a szabad nitrogénnel kívül kevés ammónia és N-oxidok is vannak, amelyek részben villámláskor, részben pedig foto- és biokémiai úton képződnek.

Az első N-vegyületek az ósatoszférában valószínűleg a nedves, meleg időszakok gyakori elektromos kisülései által keletkeztek: nitrogénoxidból, ami a nitrogéndioxid állapoton keresztül salétomsavvá, ill. nitrátokká alakul.

A nitrogénnek két izotópjja ismeretes: a N^{14} , 99,62 %-os mennyiséggel, és az N^{15} ezek a levegőben és a különböző korú kőszénben, kőolajban egyenlő arányban fordulnak elő.

Nitrogén átalakulások

A földi élet szerves anyagainak felépítésénél a szén mellett a nitrogénnek van kiemelt jelentősége. A növények közvetlenül sem a légköri nitrogént, sem a talajba jutó növényi és állati maradványokban, valamint hulladékokban és trágyákban levő nitrogént nem képesek asszimilálni. A talajba került szerves nitrogénvegyületeket a **mikroorganizmusok** mineralizálják, a folyamat végén keletkező szervesetlen nitrogénvegyületek már a növények számára felvehetőek. A lebontás első fázisa a szervesen kötött nitrogén ammóniává való átalakítása (ammonifikáció), a második lépés az ammónia nitráttá történő oxidációja (nitrifikáció).



A légköri nitrogén megkötésére csak néhány szervezet képes. Közülük legjelentősebbek a cianobaktériumok, a szimbióta nitrogénkötő baktériumok (*Rhizobium* és *Spirillum* fajok,) és szabadonélő nitrogénkötő baktériumok - (*Azotobacter* és *Clostridium* fajok).

Ammonifikáció

A folyamatban résztvevő sokféle mikroorganizmus első lépcsőben extracelluláris enzimek segítségével a fehérjéket peptonokká és peptidekké bontják, melyekből a felvett követő intracelluláris reakciók révén aminosavak keletkeznek. A fehérjék aminosavakig történő lebontása aerob és anaerob körülmények között azonos uton történik.

A talajmikroflóra jellegzetes fehérjebontó szervezetei közé tartoznak a bacillusok (*B. subtilis*, *B. megaterium*, *B. cereus* var. *mycoides*), a pseudomonasok (*P. fluorescens*, *P. putida*), a *Proteus vulgaris*, és a *Clostridium* fajok. A fehérjék lebontásában a baktériumok mellett fontos szerepet játszanak a *Streptomyces*-ek és a mikroszkópikus gombák. Utóbbiak közül különösen a *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* és *Rhizopus* fajok vesznek részt intenzíven a talajmikroflóra ammonifikációs folyamataiban.

A kitin nagyon ellenálló vegyület, ennek ellenére számos mikroorganizmus képes lebontására. A kitin mikrobiológiai lebontásában résztvevő leggyakoribb baktériumok a *Bacillus chitinovorum*, valamint az *Achromobacter*, a *Flavobacterium* és a *Pseudomonas* fajok. A kitint intenzíven bontják egyes *Streptomyces* fajok és néhány mikroszkópikus gomba (*Aspergillus*, *Mucor*, *Trichoderma* és *Fusarium* fajok) is.

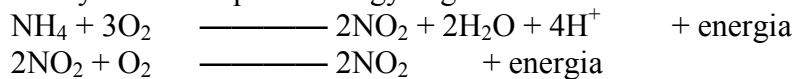
A karbamid felhasználására a magasabbrendű növények nem képesek, ezért azt az urobaktériumok-nak kell ammonifikálniuk.

A legismertebb urobaktériumok közé tartoznak a *Bacillus pasteurii*, a *Micrococcus ureae* és a *Sarcina ureae*.

Nitrifikáció

A nitrifikáció az ammóniának mikrobák tevékenysége során nitritté és nitráttá történő átalakítása.

A folyamat két lépésben megy végbe:



Míg ammonifikációt nagyon sok mikroba képes végezni, nitrifikációra csak néhány speciális mikroba faj képes.

Ez a két reakció főként az autotróf Nitrosomonas (1. reakció) és Nitrobacter (2.reakció) baktériumok tevékenységének eredménye. Az első lépésben a talaj savanyúsága jelentősen fokozódik.

A reakciók optimális hőmérséklete: 25-35 C°. Csökkenő hőmérséklet esetén lelassulnak, de még 0-2 C° között is van nitrifikáció.

A reakciók legnagyobb sebessége pH 6-8 között van, de még erősen savanyú talajokban is játszódik le nitrifikáció.

A NH₄⁺ átalakulását NO₃⁻-té nitrifikációt gátló anyagok alkalmazásával lassítani lehet, ezt a mezőgazdaságban azért alkalmazzák, hogy a kimosódást és a denitrifikációt csökkentsék.

Nitrogén a talajban

A nitrogénnek általában több, mint 95 %-a a feltalajban szerves kötésben van jelen, humuszanyagokban, növényi maradványokban, a talaj biomaszájában és az elhalt szervezetekben. Az ásványi talajok szerves nitrogén tartalma, mely szoros összefüggésben van a szerves széntartalommal - 0,02-0,4 % között van.

A legtöbb feltalajban a N 20-40 %-a aminosavak alakjában, 5-10 %-a hexozaminokban (amino-cukor) és 1-7 % a nukleinsavak bázisaiban (purin és pirimidin) van kötve.

Szervetlen alakban és növények számára felvehető állapotban főleg a könnyen oldható és ezért könnyen kimosódható nitrát (NO₃⁻) alakjában és csak kis mennyiségben a kicserélhető és oldott ammónium (NH₄⁺) alakjában található.

Ammónium-ionok nemcsak a talajoldatban lehetnek, hanem adszorbeált alakban is, kation-kicserélő helyeken. Némely ammónium-ion kristályrácsokban kötődik meg, például a 2:1 rétegrácsú agyagásványok rétegei között itt K-ionokkal kicserélhetők, mert méretük azonos.

Az ammónium ionok nem-kicserélhető és ezért nem-felvehető alakban is megtalálhatók az agyagásványok kristályrácsában.

A talajban a nitrogénnek csak igen kis része, általában kevesebb, mint 0,1 %-a van egy adott időpontban felvehető ásványi vegyületek alakjában jelen. Így mindössze néhány kg N/ha vehető fel a növény számára közvetlenül, míg akár 6000 kg/ha is lehet különféle vegyületekben. A szerves nitrogén raktárkészletként is felfogható, évente 1-5 %-a alakul át felvehetővé mérsékelt éghajlaton, a trópusokon ez az 50 %-ot is elérheti. A talajban olyan sok a szerves nitrogén vegyület, hogy a nitrogén eloszlása a talajszelvényben megegyezik a szerves anyag eloszlásával.

A talajban a szerves és szervetlen kötésben lévő N állandó körforgásban (9.1. ábra) van, a N mozgása az atmoszférából a növényeken keresztül a talajba, majd innen vissza az atmoszférába vezet. Vulkanikus kőzetekben szinte nincs N, üledékes kőzetekben van egy csekély mennyiség, de ez már korábbi talajokból származik. A talajban lévő N majdnem teljes mennyisége élőlényektől ered, de ez csak a másodlagos forrás. Az elsődleges forrás az atmoszféra, ugyanis a levegő 78 %-a N.

Az atmoszférából származó csapadékokban többféle nitrogén forma van jelen: NH_4^+ , NO_3^- és NO_2^- . Mennyisége kg/ha-ban számítva évenként túl kevés ahhoz, hogy a talajba kerülve a növénytermesztés szempontjából jelentős lehetne. Azonban ez a N-mennyiség számottevő a természetes ökoszisztémának gazdálkodása szempontjából, pl. a bolygatatlan természetes erdők és rétek esetében. A természetes növényi közösségek esetében nincsenek olyan nagy N-veszteségek, ezért a csapadékkal szállított N mennyisége éppen elegendő a kimosódási és denitrifikációs veszteségek pótlására. Általában a csapadék NH_4^+ -N és NO_4^- -N-tartalma 1-20 kg/ha évente, de iparvidékek közelében elérheti a 100 kg N/ha értéket is.

A csapadék N-tartalma a földrajzi szélességgel változik. A trópusi levegő 10-30 %-kal több ásványi N-t tartalmaz, mint a poláris levegő és majdnem kétszer annyit, mint az arktikus levegő. A hőmérséklettel is változik: melegebb évszakokban a legtöbb a N a csapadékokban, és minden egyes esőnél csökken a levegő N-tartalma. Az esőben több a NH_4^+ és a NO_4^- , mint a hóban.

A csapadékokban lévő N eredete:

- talajból és az óceánokból;
- az atmoszféra N-tartalmának megkötődéséből:
 - elektromos úton,
 - fotokémiai úton,
 - meteoritok nyomában; (ez nem jelentős)
- ipari szennyeződésekben.

Az atmoszférában lévő NH_3 fontos forrásai a talajfelszínről történő elillanás, fosszilis tüzelőanyagok elégetése és a természetes tüzek. A NO^- eredete még nem ismeretes teljességgel, de a villámok hatására történő képződés kedvelt elmélet, bár a csapadékokban található nitrátnak csak 10-20 % képződhet ilyen módon. A villámlás okozta elektromos kisülés a levegőben lévő N_2 -t NO_2 -vé oxidálja, ami a vízcseppekben feloldódik és salétromos - illetve salétromsavat képez.

A biológiai nitrogénkötés

Egyes szabadon élő vagy magasabbrendű növényekkel szimbiózisban élő mikroorganizmusok rendelkeznek azzal a képességgel, hogy nitrogenáz enzimet tudnak szintetizálni: ez a nagyon

stabil N_2 -molekulát felhasítja és NH_3 -vá alakítja és így lehetővé válik az élő szervezetek szervesen N forrásból történő táplálkozása.

Nem-szimbiotikus úton történő N_2 -megkötése

Erre a kék-zöld algák (Nostoc, Calothrix) és egyes baktériumok (Clostridium-anaerób; Azotobacter Azotomonas aerob) képesek. Tevékenységüket a talaj pH-ja és oxigén-tartalma erősen befolyásolja. Ha a talajban kevés ásványi-N és sok szén van, és a pH 6,5 értéknél nagyobb, akkor optimálisak a N_2 -megkötés feltételei. A nitrogén-trágyázás csökkenti a N_2 -megkötés mértékét (9.2. ábra).

N_2 szimbiotikus megkötése

Elsősorban pillangósokkal szimbiózisban élő rhizobium-baktériumok képesek erre. A rhizobiumok jól átszellőzött talajt és gyengén savanyú- gyengén alkálikus pH-t igényelnek. Pillangósoknál 50-100 kg N/ha/év (borsó, bab) mennyiségtől 300 kg N/ha/év (here, lucerna) mennyiségig terjedő N-megkötéseket mértek. (9.1. táblázat) Ha a talajban megfelelő az oxigén-ellátás a baktériumok számára, akkor az atmoszférából történő N-megkötésük leáll (9.2. ábra). A legtöbb ökoszisztémában egyensúly áll fenn a szerves kötésben lévő nitrogén vonatkozásában a mikrobiális N_2 -kötéssel, és a csapadékkal érkezett nitrogén, valamint a kimosódási és a denitrifikációs veszteségek között. A talaj N-tartalmát a klíma, a vegetáció, a talajtulajdonságok, - és művelt talajok esetében - a trágyázás, valamint a talajművelés határozzák meg. Ha a vegetáció ill. a talajhasznosítás megváltozik, megváltozik a talaj N-szolgáltató képessége.

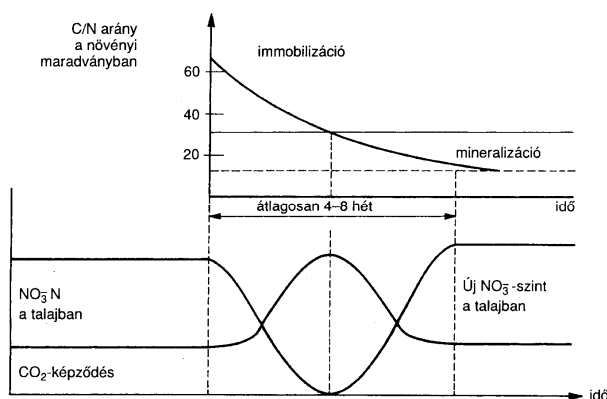
A nitrogén körforgásában a **mineralizáció** és az **immobilizáció** alapvető helyet foglal el. Ha egy talajba ásványi nitrogénforma jut, akkor annak egy részét a növények azonnal felveszik, másik részét a mikroorganizmusok szerves kötésbe viszik, vagyis immobilizálják. A növényekben lévő N a növényi maradványok útján ismét visszakerül a talajba, a elhalt állatok és mikroszervezetek maradványaival együtt más mikroorganizmusok táplálékául ill. energiaforrásául szolgál, amelyek az elhalt anyagot lebontják és újból ammóniává alakítják a megkötött N-t vagyis mineralizálják. A növényekben lévő N a növényi maradványok útján ismét visszakerül a talajba, a elhalt állatok maradványaival együtt mikroorganizmusok táplálékául ill. energiaforrásául szolgál.

Mivel a két folyamat, a mineralizáció és az immobilizáció, a talajban egymás mellett, párhuzamosan megy végbe, ezért egy adott időpontban a talajban talált ásványi N (NH_4^+ és NO_3^-) mennyisége a két ellentétes irányban haladó folyamat eredményének a különbsége. Ha az ásványi N-szint csökken az idővel, ez nettó immobilizációt jelent; ha emelkedik az idővel, akkor nettó mineralizációt jelent.

A C:N arány szerepe a mineralizációnál

A szerves maradványok N-tartalma - amint ezt a **C/N arány** is mutatja - elsőrendű jelentőséggel bír a két ellentétes irányú folyamat - a mineralizáció és az immobilizáció - nagyságának szabályozásában.

Azoknál a maradványoknál, melyek C/N aránya nagyobb 30-nál, az ásványi N-készletek a mikroorganizmusok hatására fellépő nettó immobilizáció következtében csökkennek. Ha a maradványok C/N aránya 20-nál kisebb, akkor nettó mineralizáció következtében az ásványi N szintje növekszik.



A talajba kerülő kevés N-t tartalmazó növényi maradványok elbomlását kísérő NO₃⁻ és CO₂-szintek változását a is bemutatja az ábra. A mikrobiális tevékenységnek kedvező körülmények között gyors lebomlás játszódik le, miközben CO₂ alakjában jelentős mennyiségű C szabadul fel. Hogy a mikroorganizmusok N-igénye fedezve legyen, ásványi N-t fogyasztanak el; azaz a nitrogén netto immobilizációja következik be. Amikor a C/N arány a lebomló anyagban 20 alá süllyed, a NO₃⁻ szintek ismét nőni kezdenek a nettó mineralizáció következtében.

Az, hogy mennyi idő szükséges a mikroorganizmusoknak ahhoz, hogy a növényi maradványok C/N arányát arra a szintre csökkentsék, ahol a N ásványi formái ismét elkezdnek felhalmozódni, az olyan tényezőktől függ, mint az alkalmazott szerves-anyag mennyisége, annak lignin-tartalma és a talaj mikroflórájának respirációs képessége. Ésszerű becslés az, hogy a mikrobiális tevékenység szempontjából kedvező körülmények között, a nettó mineralizáció a lebomlás kezdetétől számított 4-8 héten belül fog lezajlani. Ennek megfelelően, ha nagy C/N aránnyal rendelkező növényi maradványokat dolgoznak be a talajba közvetlenül a növények vetése előtt, akkor külön N-trágya adagra lesz szükség, a mikroszervezetek által időlegesen immobilizált N pótlására.

Nitrogén veszteségek a talajból

A nitrogén körforgalomban igen sok veszteséget okozó tényező van:

- Terméssel elvitt nitrogén
- Denitrifikációs veszteségek
- Az ammónia gázalakban történő elillanása
- Erózió okozta veszteségek
- NH₄ fixáció az agyagásvány rácsban
- NO⁻ kimosódás

A N-veszteségek egy része denitrifikáción alapul. N¹⁵-tel végzett vizsgálatokból kimutatták, hogy a talajba adott N 30-50 %-a veszendőbe mehet denitrifikáció következtében. Közép-Európai viszonyok között, szabadföldi mérésekből kimutatták, hogy csak kb. 7 % a biológiai denitrifikáció okozta veszteség (amely azonban 1-16 % között ingadozik). A kémiai denitrifikáció még kevesebb veszteséget okoz.

Denitrifikáció

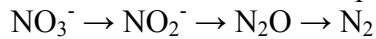
A denitrifikáción belül asszimilatív és disszimilatív nitrátredukció különíthető el. Az asszimilatív nitrátredukció során a mikroorganizmusok a felvett nitrátból testfehérjéiket és egyéb nitrogéntartalmú szerves anyagaikat építik fel.

A disszimilatív nitrátredukciót végző mikroorganizmusok anaerob körülmények között a nitrátot hasznosítják terminális elektronakceptorként, a a reakciók során keletkező gázalakú nitrogénszármazékok (N₂O, NO, N₂) a légkörbe távoznak.

A legjelentősebb denitrifikáló baktériumok közé a *Pseudomonas* (*P. fluorescens*, *P. aeruginosa*, *P. stutzeri*), *Xanthomonas*, *Achromobacter* és *Thiobacillus* (*T. denitrificans*) genusok fajai tartoznak. Emellett még számos fakultatív anaerob *Streptomyces*, valamint az *Aspergillus* és a *Penicillium* képes kisebb-nagyobb mértékű denitrifikációra.

A **denitrifikáció** a talaj NO_3^- tartalmától, a víztelítettségétől, a rendelkezésre álló szén mennyiségétől, a hőmérséklettől és a pH-tól függ.

Ha a talaj vízzel nagymértékben telítve van (több mint 80 %-os telítettség) nagyfokú denitrifikáció történik. Anaerób körülmények között némely baktérium (*Pseudomonas*, *Archromobacter*) ugyanis a nitrit és nitrát ionok oxigénjét elektron-akceptorként tudja felhasználni. A redukció lépései:



Ebben a folyamatban az elektron-donor a szerves kötésben lévő szén, vagyis a növényi maradványok.

Ez a fajta denitrifikáció csak akkor következik be, ha az oxigén már majdnem teljesen elfogyott a talajban. Különösen a rosszul drénezett, a tömődött talajokban történik biológiai denitrifikáció, a rendkívül lassú O-diffúzió következtében. A denitrifikációs folyamat kb. 5 C°-nál képes megindulni és mértéke a hőmérséklet emelkedésével fokozódik. pH 6 alatt csekély mértékű, pH 6-7-nél elég nagymértékű a folyamat. A dinitrogén-oxid (N_2O) nemcsak közbelső termék lehet a reakciónak, hanem végterméke is, amikor is az atmoszférába illanhat, ha a felszínhez elég közel képződött.

A természetes ökoszisztémákban nem túl nagy a jelentősége a denitrifikációnak. Ezen az úton nem sok nitrogén kerül vissza az atmoszférába. A nitrogén a talajban marad, és a képződött nitrogéndioxid gázok gyorsan feloldódnak a talaj nedvességében és savakat képeznek. De a mezőgazdasági termelés során karbamid műtrágyaként való alkalmazásakor jelentős N_2 veszteségek léphetnek fel savanyú talajokban.

A denitrifikáció előnyös is lehet ha a gyökérszóna alatt megy végbe, a megakadályozza a nitrátok a talajvízbe kerülését.

Ammónia gázalakú elillanása

A talajba műtrágyaként juttatott ammóniumionok, valamint a karbamidból képződő ammónia egy proton felvételével ammóniumion alakjában a kationcserélő helyeken megkötődik. Ha a talajnak nagy a kationcserélő kapacitása, nagy a nedvességtartalma és kicsi a pH-ja, akkor a gázalakú ammónia-veszteség minimális lesz. Azt is kimutatták, hogy a talajon lévő növényzet is csökkenti az NH_3 elillanását. Nagy veszteségek léphetnek viszont fel, a növénytakaró nélküli alkálikus talajoknál, ha nagy mennyiségű N-trágyát használnak a talajfelszínre kiszórva. Jelentős még az istállótrágya kupacokból, vagy a talajfelszínen szétszórt istállótrágyából esetleg karbamidból gázalakban felszabaduló ammónia okozta veszteség.

Eróziós veszteségek

Ha a talajfelszínről az erózió talajt hord el, az egyben N-elhordást is jelent. Ha 1 t talajt visz el az erózió, akkor ebben 4 % szerves anyagot feltételezve, ennek 1/20-a a N, azaz tonnánként 2 kg veszteség is felléphet. Az erózió következtében fellépő talajveszteség pedig nem ritkán 10-20 t/ha. Az erózióval elvitt talajfrakció többszörösét tartalmazza annak a N-nek, ami az eredeti talajszelvényben volt. Az erózióval elszállított talaj nagyobb része mezőgazdaságilag művelt területről származik, ennek legnagyobb része szerves kötésben van és folyókba, tavakba, tengerekbe kerül, ahonnan kicsi az eshetősége, hogy újra hasznosíthatóvá váljék.

Ammónia-fixáció az agyagásvány rácsban

Fixálnak nevezik azt a NH_4^+ -et, amely K-tartalmú oldattal nem cserélhető ki.

Talajokban és ásványokban 60-900 mg/kg mennyiségben találtak fixált NH_4^+ -et:

A kis értékek homoktalajokra, a nagyon nagyok agyagtalajokra illetve csillámokra és illitekre jellemzők.

A növények táplálása szempontjából csak az agyagásványok rétegeinek szélén megkötött (frissen fixált) NH_4^+ jöhet számításba.

Ha a talajt pl. ammónium-szulfáttal trágyázzák, akkor a talaj megkötő képességétől függően több vagy kevesebb NH_4^+ fixálódik viszonylag gyorsan, a csak fokozatosan szabadul ismét fel. Arra következtetnek, hogy az

NH_4^+ (fixált) NH_4^+ (kicsérélhető) NH_4^+ (oldat)

között egyensúly áll fenn, Ha a növények a talajoldatból felveszik az NH_4^+ -et, vagy nitrifikáció útján az oldatba csökken a NH_4^+ tartalom, akkor a fixált NH_4^+ -ből szabadabbá válhat egy rész.

Mivel a K-ionok - hasonló nagyságú ionsugaruk miatt - az NH_4^+ -ionokhoz hasonlóan viselkednek, ezért a talajoldat kálium koncentrációjának emelkedésekor az ammónia-fixálás, ill. a fixált NH_4 szabadabbá válása csökken.

NO_3^- kimosódás

A nitrogén főleg NO_3^- alakjában mosódik ki. Intenzív növénytermesztés alatt álló talajokon csökken a kilúgzódás. A kimosódás akkor lép fel, ha sok NO_3^- van a talajban és elegendő víz áramlik lefelé ahhoz, hogy a NO_3^- -ot magával vigye a gyökérszóna alá.

A nitrát terhelés talajszelvénybeli eloszlásának lehetőségeit a 9.4. ábra mutatja, aszerint, hogy milyen folyamat során mozdult el a nitrát anion. Amennyiben csak konvekcióval mozog a talajban a nitrát ion, akkor egy front mozog lefelé a talajban. Ha a konvekció mellett diffúziós- diszperziós mozgás is van, akkor egy szimmetrikus koncentráció csúcs halad végig a talajszelvényen. A talaj negatív töltésfeleslege következtében a negatív töltésű nitrát ionok sokszor tanítás következtében nem kerülhetnek a szilárd fázis közelébe, így mozgásuk a konvekciós anyagmozgásnál gyorsabbnak tűnik. Ezzel szemben anionmegkötő képességű talajokon a nitrát kimosódás mértéke a vonzás következtében lecsökken.

A talajban található repedéseken, makropórusokon keresztül jelentős mértékű lehet a nitrát kimosódás mértéke.

Amennyiben az átszivárgó víz nagymennyiségű nitrát ionot tartalmaz, akkor a makropórusokon keresztül történő nitrát kimosódás nagyobb mértékű lesz, mint az várható lenne. Ezzel szemben ha a nitrát a mikropórusokban van jelen, akkor az ún. bypass folyamat során a nitrát kimosódás jelentős lelassulása következik be.

Ezek a feltételek a humid és szubhumid területek talajainál állnak fenn, és csak kisebb mértékben a szemiárid vidékeken, és alig vagy egyáltalán nem az arid zónákban. A humid és szubhumid régiókban a vegetációs periódus után a talajban maradó nitrát kimosódhat, vagy denitrifikálódhat, esetleg mindkettő előfordulhat. Egyes esetekben a NO_3^- az altalajban felhalmozódik, majd lefelé haladva a talajvízbe jut. Ez függ a talaj tulajdonságaitól, a klímától, az adott N műtrágya mennyiségétől és a termesztési gyakorlattól. Az arid és szemiárid a talajban maradó NO_3^- , ha a gyökérszónában marad, akkor a következő termés számára N-forrásul szolgál. Az öntözéses gazdálkodásban a NO_3^- kimosódására az utóbbi időben jelentős figyelmet fordítotanak, mivel ezúton is szennyeződhet a talajvíz. Az N-kimosódásra nagy hatással van a növényállomány fajtája, a talaj fedettsége, a vegetációs periódus tartama, a gyökérszóna mélysége. (pl. homoktalajon, szántóföldi hasznosításnál N-kimosódás 90 kg N/ha/év is lehet, míg rét -legelő esetében csak 20 kg N/ha/év értéket mértek. Nyilvánvaló, hogy homoktalajoknál a kimosódás, és a mélységbeni nitrát elmozdulás sokkal nagyobb mértékű lehet, mint agyagos talajoknál.

Környezeti szempontból napjaink egyik legjelentősebb talajtani problémája a nitrát kimosódás illetve a talajvizek és ivóvíz források nitrát szennyeződése. Az EU határtérték 11.3 mg NO₃⁻-N/liter, amit sajnálatos módon nagyon sok hazai kútvíz nitrát tartalma meghalad. A folyóvizekbe és tavakba kerülő nitrát terhelés pedig eutrofizációt okoz, ami az algaállomány nem kívánatos megnövekedésében mutatkozik meg.

Kén körforgalom

A kén-csoportot (S, Se, Te, Po) az oxigénnel együtt jellemzi, hogy semleges atomjuk legkülső elektrongyűrűjében két **s** és négy **p** elektron van. Míg az oxigén anionná alakulva kapja az első oktetthéjat, addig a kén ily módon már a másodikat nyeri. A kén körül azonban az oxigéntől eltérően 10-12-elektronos decett és dodecett héjak is kialakulhatnak. Az oxigén főleg az átlagban könnyebb lito- és pegmatofil elemekkel kapcsolódik; amelyek kationná alakulva ugyancsak oktetthéjat szereznek. A kén viszont az átlagban nehezebb kalkofil elemekkel kapcsolódik, amelyeken a kénnel vegyüleskor többnyire 18-as héj kialakulását tételezik fel.

A szulfidok, szelenidek, telluridok nagyjából kevesbé ionos, inkább kovalens jellegűek. Az átmeneti, ill. pegmato- és sziderofil elemek szulfidjai gyakran az ötvözetekhez állnak közel, és így összetételük sokszor a szokásos vegyérték fogalmakkal nehezen értelmezhető. Kapcsolódásuk számaránya inkább az atom-elektron arányra vezethető vissza, pl. Co₃S₄, CoS₂.

A kén a természetben a -2, 0, +6 vegyértékekkel fordul elő.

A kén nagy vegyérték változékonyságának roppant biogeokémiai fontossága van. Különböző vegyértékű, többnyire egyszerű vegyületei közti termodinamikai (képződéshőre, ill. szabadenergiára vonatkozó) különbségeiket használják fel a kénbaktériumok életműködésük fenntartásához.

A Föld felszínén a kén túlnyomóan szulfáttá oxidálódik és a tengervízbe mosódik, a szelén viszont túlnyomóan a szárazföldön, pl. a talajokban megkötődik.

Az oxigén mellett a második legfontosabb anionalkotó elem a kén. A földi kén túlnyomó része kétértékű anionként jelenik meg, és ebben az állapotban mutatja a típusos kalkofil jellegét. A földfelszínen azonban főleg 6-értékű kationként komplex anionalkotó, és ebben az állapotban szedimentofil jellegű.

Noha a kén gyakorlatilag kalkofil-ként viselkedik, oktettt héja alapján elvben tulajdonképpen tágabb értelemben vett litofil, pontosabban szedimentofil elemnek kell minősítenünk. Látszólagos kalkofil jellegét oly módon kapta, hogy a fő anionalkotók közül a kalkofilekkel egyedül képes vegyületet alkotni, és ezért a kalkofil elemek csaknem teljes egészében lefoglalják maguk számára. Sőt a mennyiségi túlsúlynál fogva a kalko- és sziderofil elemek közti határelem szerepét betöltő vassal is elsősorban a kén vegyül, és a vegyület jellegét is a vas és nem a kén viszonylagos mennyisége határozza meg. A vas-vegyületek kéntartalma ui. kifelé haladva fokozatosan nő, holott az összes kéntartalom csökken. Nagy vasfelesleg esetében, így a vasmag és a szilikátburok határán troilit (FeS) keletkezik. Kisebb vasmennyiségnél bázisos szilikátközetekben túlnyomó oxidos ferrovas jelenlétében pentlandit Fe_{n-1}S_n, még kisebb vasmennyiség esetében, savanyú magmás közetekben és utómagmás, pl. hidrotermális ércelésekben főleg ferrivegyületek jelenlétében pedig pirit FeS₂ keletkezik.

A szulfidos magmatömeg gravitációsan csaknem teljesen elválik a már 1000 C⁰ felett oldhatatlanná vált szilikátfázistól, és nagyobb fajsúlyának megfelelően lesüllyed. Ezért tételezett fel Goldschmidt a szilikátburok alatt egy szulfidban gazdag övet.

A lito-, pegmatofil és másrészt a kalkofil elemek főásványainak, az oxidoknak és

szulfidoknak elkülönülése tehát részben egyszerű fajsúly szerinti elkülönülés. A lito- és pegmatofil elemek ugyanis túlnyomóan a vasnál kisebb atomsúlyúak, a kalkofil elemek pedig magát a kén kivéve a vasnál nagyobb atomsúlyúak.

A földkéregben a szulfidmagma szintén főleg differenciációsan lesüllyedő nagyobb bázisos szilikátos közettömegekkel együtt jelenik meg. A nikkell- és réztartalmú pirrotin azonban részben jóval kisebb hőmérsékleten kristályosodik ki végérvényesen. A szulfidmágmban főleg a Fe előtt álló, tehát a kénhez nagyobb affinitású fémek halmozódnak fel, míg az annál kisebb kénaffinitásúak a szilikátmágmban maradnak, és csak az utókristályosodásban válnak ki.

Mint ahogy a kénanion először a szilikátos előkristályosodásban kezd kristályosodni, mennyisége a savanyúbb kőzetekben mindinkább csökken. A magmatitokban túlnyomóan önálló ásványként szerepel: a bázisos kőzetekben főleg pirrotin, kalkopirit és pentlandit alakjában, a savanyúakban ezek csekélyebb redoxpotenciáljának megfelelően inkább diszulfid alakjában: piritként, noha itt kevesebb a kén össz mennyisége.

A maradékmágmból a kén kétértékű anionként nehézfémekhez [Fe, Cu, Co, Ni, Mo, Pb, Zn] kötve főleg hidrotermálisan kristályosodik ki. A pirrotin kevés rézzel, arannyal, ezüsttel gránitok kontaktjában a mészkövet kiszorító anyagként is szerepelhet. Magasabb szintben a nagyobb redoxpotenciálnak megfelelően a kén nullavegyértékűen terméskén alakjában válik ki a vulkáni gőzökből. Ilyenkor a terméskén az SO₂ és a H₂S egymásrahatásából keletkezik.

Eddig a fázisig tehát a kén anionként, ill. legfeljebb semleges állapotban jelenik meg. (A piritben is tudvalevőleg kétértékűnek tekinthető a félig ionos jellegű S²⁻).

A málláskor a kén tovább ionizálódik: sugara még tovább csökken és az oxigén felvételével 6-értékű kationná alakul: szulfáttá oxidálódik.

Hiánya a talajban például teabetegséget okoz. Mások szerint hiánya, erős kimosódása a hüvelyesek számára is káros. Amerikai szerzők szerint a podzol talajok 50-100 g/t, csernozjomok 500 g/t kén tartalmaznak, amelynek mindkét esetben kb. 80 %-a szerves anyaggal áll kapcsolatban. A tenger közelében a kén tartalom azonban jelentékenyen megnövekedhet, pl. Skóciában a tengerparti podzolban 1200 g/t S-t találtak.

Az organikus kén bomlásakor keletkező H₂S és S₂ főleg aerob baktériumok segítségével oxidálódik a talajban szulfáttá és szulfáttá. Ezt az oxidációs bakteriális folyamatot a CaCO₃ éppúgy elősegíti, mint a nitrifikációt. A tőzeg-talajok savanyúságához jelentékeny részben járul hozzá a szulfátgyök jelenléte.

A kén mozgása az egyes földövek között (S kg/év x 10¹²)

	10 ¹² kg/év
A légkörből az óceánba hulló	258
A talajból az óceánba mosódó	208
Az óceánból a légkörbe kerülő	140
A szilárd földkéreg mállásakor a hidroszférába kerülő	114
A litoszférából az atmoszférába égetéssel és kohászattal kerülő	111

A kén megoszlása a földövekben

	Mennyiség S, kg
Légkör	4,8 x 10 ⁹
Litoszféra	24,3 x 10 ¹⁸

Hidroszféra	
- tenger	$1,3 \times 10^{18}$
- felszíni vizek	$3,0 \times 10^{12}$
- tengeri élőlények	$2,4 \times 10^{11}$
Talajszint	
- talaj	$2,6 \times 10^{14}$
- a talaj szerves anyaga	$0,1 \times 10^{14}$
- növények	$7,6 \times 10^{11}$

A kőszénben a kéntartalom tág határok, többnyire 0,4 és 4 % közt ingadozik.

A kőszén egyik legfontosabb elemének, a kénnek átlagos koncentrációjának és e koncentráció változásának megállapítására a szénülés függvényében eddig még alig történtek vizsgálatok. Az összes kén átlagmennyiségét a fekete kőszénben kb. 0,7, a barnakőszénben 1,0 %-ra becsülhetjük.

A tengervízben több (880 g/t) kén van, mint amennyit a szárazföldi vizek behordanak; a különbséget a vulkáni gőzök okozzák. A kén tengervízi átviteli százaléka tehát viszonylag igen nagy, 283 %. Ez is mutatja a kénnek szedimentofil jellegét.

A szulfát-ion maradványai a sóstavakból és a tengerekből való bepárolgással kristályosodnak ki, ez utóbbi alkalommal főleg kálium- és magnéziumsók alakjában (polihalit stb.). A szárazföldi vizekből kiváló evaporitos sók csaknem kétszer annyi ként (4,0 %) tartalmaznak, mint a tengervizek (2,5 % a tengeri sóknak a tengervíz nagy klórtartalmából adódó nagy kloridszázaléka miatt).

Csökken a kén vegyértéke, ha az üledék betemetődik, és a szerves anyag bomlik. Így a gipsz bitumenes üledékek hatására nagy tömegben elemi kénre redukálódhat. Újabban e folyamatban is feltételezik a mikroba-működést.

Az átalakulási közetekben lényegileg újból csak anionként fordul elő a kén szulfidásványokban. Mindez a vegyérték-változások törvényszerűségét egyetlen nagy körfolyamatként világosan mutatja: aszcendens folyamatoknál a kén mínusz 2-vegyértékről fokozatosan plusz 6-értékűvé ionizálódik, deszcendens folyamatoknál ez fokozatosan visszaalakul mínusz 2-értékű kénanionná.

A kénnek 4 izotópja ismeretes: S^{32} , S^{33} , S^{34} , S^{36} ezek közül a 4 q típusú S^{32} a leggyakoribb (95,1 %), utána az S^{34} következik (4,2 %). A szulfátok nehéz kén-izotópokban, a szulfidok pedig könnyű kén-izotópokban (S^{32}) gazdagabbak, a meteoritok kénje pedig a kettő közt áll. Az $S^{32/34}$ arány a 700-800 millió évesnél idősebb szulfidokban és szulfátokban változatlan és megegyezik a meteoritokéval, de az annál fiatalabbakban mindinkább nő a szulfidokban és csökken a szulfátokban a S^{34} aránya; feltételezhetően azért, mert a kénhidrogént oxidáló baktériumok ekkor jelentek meg, és élet-működésükkel ezt az arányt mindinkább megváltoztatták.

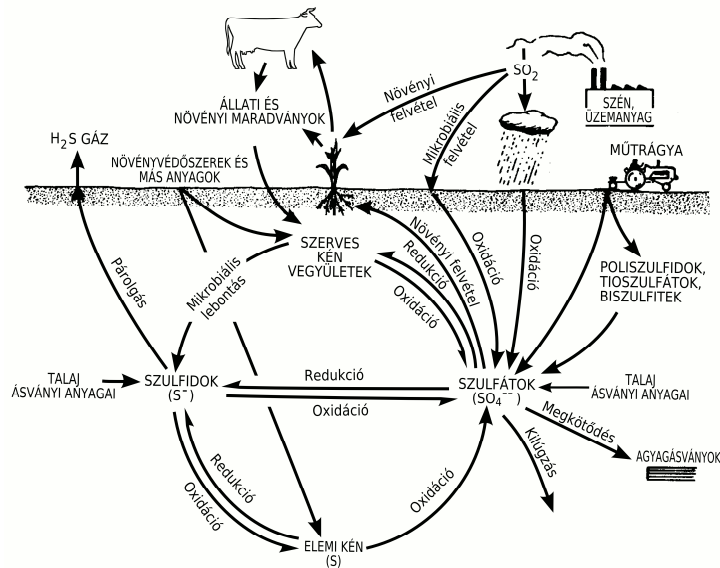
Kén a talajban

Az ábrán a S-körforgást mutatjuk be. A mállási folyamatok során a primér ásványok S-tartalma szulfáttá (SO_4^{2-}) alakul, amit aztán a növények felvesznek és szerves kötésekben kötődik meg pl. a fehérjék ciszteinje és metioninja. Amikor a növényi és állati szervezetek visszakerülnek a talajba és ott a mikroorganizmusok hatására elbomlanak, akkor a szerves-S egy része ismét SO_4^{2-} alakba megy át, más részét a mikrobák veszik fel szervezetükbe, a innen a humuszba kerül. A talajba a műtrágyákból, a különféle típusú peszticidekből, az öntözővízből és az atmoszférából kerül a kén. A kén veszteség-vízlefolyásokból és

kimosódásból származik. Erősen redukzív körülmények között a talaj hidrogén-szulfid (H_2S) képződhet, ami azután az atmoszférába távozik.

Az atmoszférából származó, a csapadékkal a talajba kerülő kén mennyisége mezőgazdasági területeken 5 kg/ha/évtől, ipari területeken 200 kg/ha/év - értékig terjedhet.

A kén ciklus



A talajok kéntartalma

A talajban lévő eredeti kénforrás a vulkáni kőzetekben lévő pirit (FeS_2). Mállás és talajképződés folyamán a piritben lévő kén SO_4^{2-} -tá oxidálódik, amit végül a növények és a mikroorganizmusok vesznek fel, a ezek szervezetén keresztül a kén bekerül a talaj szerves anyagába. Némely talajban a kén egy része gipsz ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) és epszomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) alakjában. Száraz vidékeken, ahol nincs elegendő csapadék a SO_4^{2-} kimosódásához, a gipsz gyakran a $CaCO_3$ felhalmozódás alatti rétegben halmozódik fel.

A talaj összes kéntartalma tág határok között változik: erősen kilúgzott, elmállott talajokban, humid éghajlati körülmények között igen csekély mennyiségű kén lehet (0,002 %). Arid és szemiárid éghajlati viszonyok között, meszes és sós talajokban viszont az 5 %-ot is elérheti.

Szervetlen kén a talajban

A talajban lévő kén főként SO_4^{2-} (szulfát) formában van jelen, bár alacsonyabb oxidációs fokú vegyületek, mint szulfidok, szulfitek, thioszulfátok, és elemi S, is előfordulnak. Vízzel borított talajokban a kén redukált alakban fordul elő, pl. H_2S , FeS , FeS_2 (pirit). A pirit gyakran a fő szervetlen kénforma nedves és vízzel borított talajokban. Bizonyos körülmények között elemi kén is képződhet. A szulfát adszorpció olyan talajokra jellemző, melyek savanyúak, valamint a Fe- és Al-oxidokon és agyagásványokon lévő pozitív töltések következtében anion-cserére képesek. A szerves anyag negatív hatással van a SO_4^{2-} -adszorpciójára, ami a felszíni talajrétegek csekély adszorpciós kapacitását indokolhatja.

Szerves kén a talajban

Humid és szemihumid éghajlatú területeken a talajban lévő összes kén szerves formában található, ez egyben azt is jelenti, hogy a C, N és a mennyisége között szoros összefüggés áll fenn. A világ különböző részeiről származó talajok átlagos C/N/S aránya feltűnően hasonló, megközelítően 140:10:1,3 értékű.

A talajban előforduló fontosabb szerves kén vegyületek a következők: S-tartalmú aminosavak mint a cisztein és a metionin, szulfolipidek, tiol vegyületek kinonokkal és redukáló cukrokkal képezett vegyületei.

A talajokban lévő szerves anyagok és szerves maradványok S-tartalmának növények számára felvehető alakba történő átalakulása kizárólag mikrobiológiai folyamat. Ha a talaj jól levegőzik, akkor a szerves kén SO_4^{2-} -tá oxidálódik (mineralizálódik), amit a legtöbb növény fel tud venni. Ezzel párhuzamosan a szulfátot felveszik a mikroorganizmusok és beépítik a szervezetükbe, ezt a folyamatot immobilizációnak nevezik. A talaj szerves-S tartalma csak akkor fog növekedni, ha a körülmények kedveznek a szerves anyagok felhalmozódásának.

A kén átalakulása mineralizáció-immobilizáció útján a N és a P átalakulásának sémáját követi, amennyiben a két folyamat párhuzamosan játszódik le. Ennek megfelelően a növények számára felvehető SO_4^{2-} , ami a talajoldatban található, a két ellentétes folyamat különbségéből adódik: a szerves-anyag mineralizációja és a szulfát immobilizációjából.

A két folyamat relatív sebességét természetesen befolyásolják azok a tényezők, melyek a mikroorganizmusok tevékenységére hatással vannak, beleértve ebbe a növényi maradványok talajba juttatását. Ha az adott növényi maradványok C/S aránya 200 alatt van, akkor a SO_4^{2-} -ra nézve netto mineralizáció, ha a C/S arány 400 fölött van, akkor netto immobilizáció áll fenn.

A ként oxidáló baktériumok - főleg a Thiobacillusok - az elemi ként (S) vagy a szulfidot (S^{2-}), melyek redukált és vas-pirit alakban vannak (FeS és FeS_2), kénsavvá (H_2SO_4) oxidálják. A piritekből akár tisztán kémiai úton, akár biológiai úton kénsav alakulhat. Anaerób körülmények között a mikrobák a szulfátot szulfiddá redukálhatják.

A szulfátot redukáló mikroorganizmusok hatása abban nyilvánul meg, hogy a fém-szulfidok kicsapódnak, különösen a Fe^{2+} -szulfid. A mikrobiális szulfátredukció az oka az agyagpalákban, a külszíni fejtéseknél előforduló szulfidoknak és a természetes gázok H_2S tartalmának. A SO_4^{2-} -et H_2S -dá csak néhány, szigorúan anaerób baktérium tudja redukálni: a desulfovibrio és a desulfotomaculum. Lényegében a SO_4^{2-} a C metabolizmusban az O_2 -t helyettesíti, ugyanúgy, ahogy a NO_3^- -ot is felhasználják a denitrifikáló baktériumok.

Anaerób talajokban a szulfid további átalakulása tioszulfátok és elemi kén képződéséhez vezet, mely vegyületek mikroorganizmusok segítségével oxidálódhatnak vagy redukálódhatnak.

Anaerób körülmények különösen kedveznek a mikroorganizmusok illékony szerves S-vegyületek képzésének (merkaptánok, alkilszulfidok, stb.). A talajban az illékony S-vegyületek fontosak, mert stimulálhatják vagy elnyomhatják egyes patogén gombák növekedését. A nitrifikációt és még más biokémiai folyamatokat is gátolhatják.

A talaj-kén egy másik forrása a légkör. A hatalmas méretű ipari tevékenység folytán, amivel együtt jár a szénnek és más kéntartalmú termékeknek az elégetése, számottevő mennyiségű kén-dioxid kerül a levegőbe. Ez azután visszakerül a földre a csapadékban. A növények a kéndioxidot is fölvehetik gázdifúzió útján a levelekbe, és ez a kén felhasználódik a növény rendszeres anyagcsere folyamataiban. Ha azonban a koncentráció a levegőben túl nagy, ez károsodást okozhat a növényeken.

Az esőben lejutó kénen feltételezik a kén bejutását a talajba kéndioxid gáz alakjában difúzió útján. Még nem határozták meg, hogy ez a jelenség milyen mértékben megy végbe; legújabbban úgy vélik, hogy a talajba jutó légköri kén zöme a csapadékkal kerül oda. A

rendelkezésre álló adatok szerint a lehulló mennyiség mindössze néhány kg kén/ha-nál több, mint 100 kg-ig terjed. A nagyobb mennyiségeket az erős ipari tevékenységhez közeli területeken találták, míg a kis mennyiségek vidéki területeken hullnak.

Mivel a levegő szennyeződése iránt egyre nő az érdeklődés, végül is törvénybe lehetne iktatni minden füstgáz kötelező megtisztítását. Számos ipari vállalatnál jelenleg is megkívánjuk az eltávozó gázok tisztítását, és ez a gyakorlat valószínűleg terjedni fog, ami viszont csökkenteni fogja az esővel lehulló és a növények, valamint a talaj által a légkörből közvetlenül felvett kén mennyiségét!

A kén ásványosodása a szerves-anyagok széles skálájának lebomlásából kiindulólólag a lebomló anyag kén-tartalmától függ - sok tekintetben ugyanolyan módon, ahogy a nitrogén ásványosodása függ a nitrogéntartalomtól. Nyilvánvaló, hogy kisebb mennyiségű szulfát szabadul fel a kisebb kén-tartalmú anyagokból és hasonló a helyzet a nitrogén ásványosodására vonatkozóan is. Azokban a mintákban, amelyek kb. 0,15 %-nál kevesebb kén-tartalmúak, az érlelési időszak végére ténylegesen csökkenés következett be a talaj szulfát szintjében, ami a kén immobilizációjára enged következtetni.

A kén azokban a talajokban immobilizálódhat, amelyekben a szén vagy a nitrogén aránya a kénhez túl tág. Ha viszont a C: a vagy a N : a arány túl szűk és ásványi nitrogént adagolunk, ennek egy része immobilizálódik. A nitrogén és a kén között megfelelő egyensúly fenntartásának fontossága a talajban nyilvánvaló.

Azt tapasztalták, hogy a növények növekedése fokozta a szerves talaj-kén ásványosodását.

Ezt a jelenséget a magyarázatok szerint esetleg a rizoszféra-hatás okozza, mert a talaj-mikroorganizmusok nagyobb koncentrációját figyelték meg a gyökerek körüli övezetben, mint a talaj többi részében. Ennek a mikroorganizmusoknak a serkentő hatása és váladékaik idézték elő a talaj szerves-anyagának fokozott lebontását és a szulfát-kén ezt követő felszabadulását.

A szulfát mozgása a talajban. Anion természete és legtöbb közönséges sójának oldhatósága miatt a szulfátok kilúgozási **vesztései** általában elég nagyok. Iszapos vályogtalajon az ötéves kísérlet végén semmi hatását nem észlelték az adagolt kénnek. Homokos vályogtalajon azonban a negyedik termesztési év folyamán a kén-adagot nem kapott parcellán kénhiány lépett fel.

A **kilúgozó víz** mennyisége és a szulfát lefelé mozgása közti összefüggést oregoni kutatók határozták meg radioaktív S^{35} -tel. Minél nagyobb volt a vízadag, annál nagyobb volt a szulfát lefelé mozgása.

A szulfátvesztéseket befolyásoló másik tényező a talajoldat kationtartalmának a természete. A szulfát kilúgozási veszteségei akkor a legnagyobbak, ha egyvegyértékű kationok, mint a kálium és a nátrium, vannak túlsúlyban; sorrendben a következők a kétértékű ionok, mint a kalcium és a magnézium; végül a legkisebbek a kilúgozási veszteségek, ha a talaj savanyú és számottevő mennyiségű kicserélhető alumínium és. vas van jelen.

Szulfidok és poliszulfidok nem fordulnak elő a jó vízvezető felföldi talajokban. Nehéz fémek és más ionok szulfidjai a vízbonítási viszonyok közötti talajokban találhatóak.

Ha szulfátokat adunk vízzel borított talajokba, amelyekből kiszorult az oxigén, a szulfátok kén-hidrogénné redukálódnak. Ha a kén-hidrogént nem csapja ki vas és más hasonló fémek, az eltávozik a föld feletti levegőbe. Elárasztott rizstalajban laboratóriumban vizsgálták a vízborítás hatását a kénhidrogén keletkezésére. A vízborítás idejének és hozzáadott szerves-anyagnak a hatását a kén-hidrogén keletkezésére a 8/5. táblázat mutatja. Nyilvánvaló, hogy az növekedett mind az idővel, mind a szerves-anyaggal.

Elárasztott rizstalajokban ez a jelenség az „Akiochi”-t okozza. Azok a talajok, amelyekben a rizsnek ezt a betegségét megfigyelték, öregek, degradáltak és csekély vastartalmúak. Bár a

kellő mennyiségű vasat tartalmazó talajokon is előfordul.

A poliszulfidokat trágyaként vagy talaj szerkezet-tartósító anyagként használják. Az aminónium-poliszulfid trágya-kén forrás, a kalciumpoliszulfidot pedig korlátozott mértékben talajszerkezet javító anyagként alkalmazzák a dél-nyugati Egyesült Államokban. Mindegyik esetben a poliszulfid kolloidális kénre változik, ha pedig szulfidot adunk a talajba, a talaj baktériumok közreműködésével kénsavvá alakul. A poliszulfidokból lerakódott kén kolloidális természete miatt szulfátokká való átalakulása meglehetősen gyorsan megy végbe. A növényi gyökerek a kén majdnem teljesen szulfát-ionként veszik fel. Ennek az ionnak a koncentrációja fontos a növénytermesztésben. Ezt a koncentrációját bármikor nagyrészt azok a tényezők szabják meg, amelyek a talajba való visszatartására, illetve az abból való eltávozására hatnak.

Foszfor körforgalom

A foszfor-atomnak 5 vegyértékelektronja van, de ezek a nitrogéntől eltérően nemcsak **s** és **p**, hanem **d** pályákon is mozoghatnak. Vannak tehát csak **s** és **p** pályákat használó hármas (pl. PH_3) és 4-es kötések, pl. $(\text{PH}_4)^+$ 8 vegyértékelektronnal valamint **s**, **p** és **d** pályákat használó 4-5-6-os kötések 10-12 vegyértékelektronnal pl. foszfor-halidok és oxisók. A természetben igen elterjedt oxisók (foszfátok), - éppúgy mint az arzenátok és vanadátok, de eltérően az antimonátoktól - szabályos tetraéderez szerkezetűek: PO_4 , AsO_4 , VO_4 .

A foszfor geokémiai jellege talán a legerősebben változik az összes elemek közt: szidero-, kalko-, lito-, pegmato- és szedimentofil sajátosságokat egyesít, megfelelően vegyértéke változékonyságának. Koncentráció értékei a különböző magmás geofázisokon keresztül - a Ge, Mn, Cl-hoz hasonlóan - igen kevéssé, kb. valamennyi elem közt legkevésbé változnak. Így leginkább a könnyű pegmatofil és az oxikalkofil elemek közé sorolható. A P^0 és a P^{3+} főleg szidero-, ill. kalkofil, a P^{5+} főleg foszfátként tágabb értelemben vett litofil elem, pegmato- és szedimentofil jelleggel. A földkéreg felső részében tehát csaknem kizárólag 5-vegyértékű állapotban jelenik meg.

Itt kell rámutatni a PO_4^{3-} -anionnak az F^- anionhoz való feltűnő, de eddig értelmezni nem sikerült affinitására. Ez az affinitás megnyilvánul a PO_4 - és F -nek számos ásványban együttes megjelenésén kívül abban is, hogy az üledékes foszfátok egyszérsmiud a legfontosabb üledékes fluor-közetek is.

A meteorvas és a troilit-fázis viszonylag nagy foszfortartalma (1800, ill. 3000—12 000 g/t, főleg vasnikkelfoszfid található. Itt tehát a foszfor fél-anionos, ill. majdnem fémes kötésű.

Magmás átlaga 1200 g/t. Első kristályosodásban nagy szerepe van főleg az apatitnak $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$, kb. 20% P-ral. Az apatitra a magmás foszfornak kb. 95%-a jut. A foszfornak azonban szórtan is nagy szerepe van a földkéregben. Így a foszfát-ion ritkábban az SiO_4 -iont is helyettesítheti, pl. a gránátban, továbbá egy japáni cirkon előfordulásban, ahol az $(\text{SiO}_4)^4-$ -ionnak a $(\text{PO}_4)^3-$ -ionnal való helyettesítés által megbontott vegyérték egyensúlyát a 4-értékű Zr-nak a 3-értékű ritkaföldekkel való helyettesítése állítja helyre.

A korai magmás szulfidokban kb. 0,2—0,3% P van, ismeretlen alakban. Az 5-értékű foszfor nagy vegyértékéből és kis ionrádiuszából következően nagy kötéserejű. Ezért az 5-vegyértékig oxidált része már korán PO_4 - α -tetraéderekké egyesül, majd a Ca-mal a 1,45, vagyis a bázisos plagioklászokéval egyező vegyületpotenciálú apatitként kristályosodik, a plagioklászokkal egyszerre.

A savanyú közetekben a foszfor ásványa, az apatit egyike az első kristályosodási termékeknek. Az alkáli közetekben erősen feldúsul, 0,9%-ig, a PO_4 kis ionfajsúlyának megfelelően. Az alkáli közetekkel kapcsolatos vaserekben (svédországi kirunai magnetit) és pegmatitokban szintén felhalmozódik.

Hidrotermálisan a foszfor szerepe csökken. A felsőbányai értelekben mintegy 0,08 súly % P van. Kevés foszfort feltételeznek juvenilis eredetű vulkáni területek körüli

ásványvizekben is.

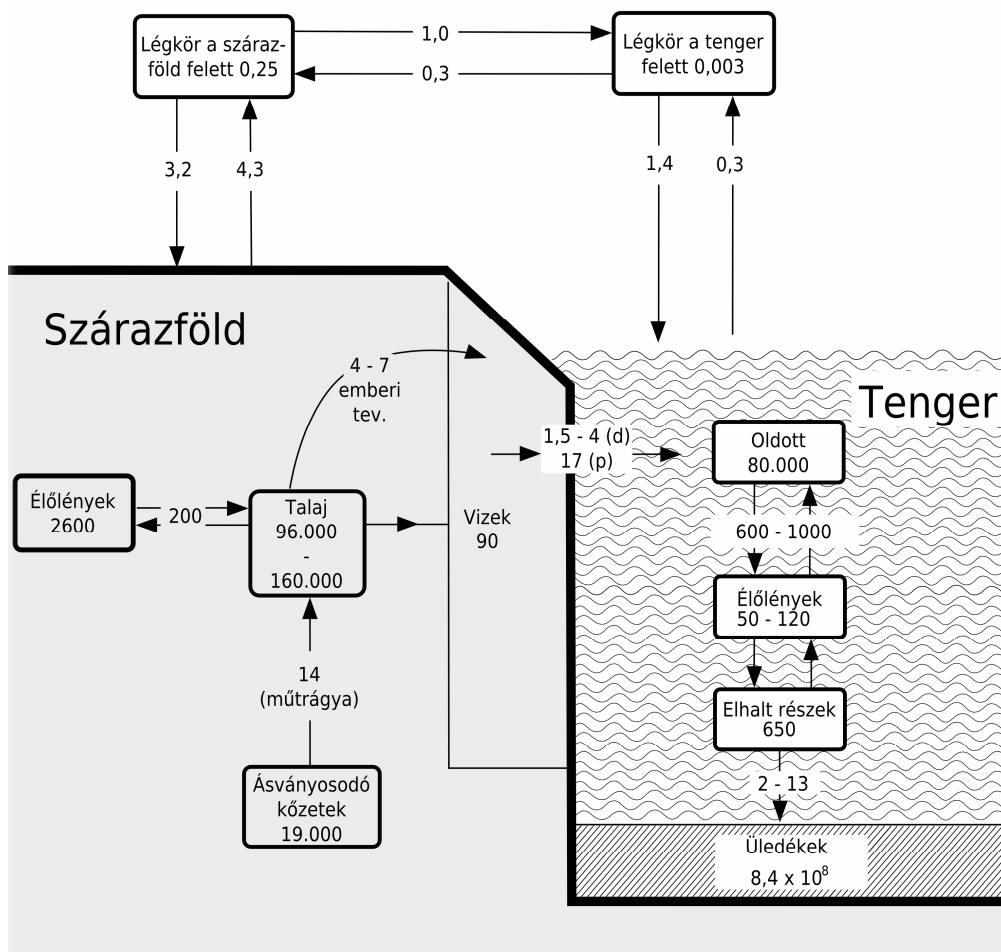
A mállással szemben a Ca-foszfátok kevésbé ellenállóak, oldatba kerülnek alkáli-foszfátként és kolloid Ca-foszfátként. Ezért apatitforlatok nincsenek, sokkal ellenállóbb, és ezért inkább felhalmozódik a monacit, amelynek a ritkaföldek mellett Th-ot is tartalmazó torlatai gyakorlatilag is fontosak.

A kalciumfoszfát főleg CO₂-tartalmú, szerves-anyagokban gazdag vízben eldható. A foszfor szedimentofil jellegére mutat az a körülmény, hogy P (és As) főleg a vulkáni működéssel kapcsolatos vizekben gyakran nagyobb mennyiségben található, mint a felszíni vizekben, kivéve a CO₂-, ill. HCO₃-tartalmú szikes vizet.

A szárazföldön főleg mocsári üledékekben, és pedig szerves anyagok bomlásakor, tehát kis redoxpotenciálon, vas bőséges jelenlétében, gyakran a gyeptörzsekkel kapcsolatban, a kénhidrogénben és oxigénben szegényebb részekben kékföld, vivianit Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O alakjában válik ki. A kékföld gyakori a nagyalföldi mocsári agyagokban is.

A H₂S-öbven azonban a foszfor nem halmozódik fel. Ilyenkor a kénanion szerzi meg a foszfátion elől a vasat. A vas oxidációja viszont nagyon elősegíti a foszfát rögzítését kevésbé oldható vasfoszfátok létrehozásával.

A tenger vizében, akár csak a folyókéban, igen kevés a foszfor, és azt is nagyrészt az élő szervezetek használják fel. A tengervíz termelékenységét, plankton-mennyiségét a foszfor, mint a szükséges elemek közül legkisebb mennyiségben jelenlevő határozza meg. Így a plankton és a tengervíz foszfor-tartalma közt bizonyos párhuzam van. Minthogy a foszfor a szárazföldről származik, legtöbb foszfor és ezzel együtt legnagyobb mennyiségű plankton a partok közelében van.



A foszfor körforgalom

Az oldott foszfát-iont az üledékes övben állítólag főleg a mész-felesleg csapja ki, éspedig túlnyomóan pH 7—8 közt. Ezért a kalciumfoszfátnak főleg az agyagos-márgás üledékekben kellene megjelenie. Ténylegesen azonban legtöbb foszfort a mélytengeri vöröstasyag tartalmaz, ami éppen ellenkezőleg az oldódó CaCO₃ övében rakódik le.

Míthogy a felszín közelében levő tengervízben gazdagabb szerves élet van, ezért a sekélyvízben a foszfát-felhasználás nagyobb. Ennek megfelelően a mélytenger vízének oldott P-tartalma valamivel nagyobb, és így a mély-tengeri üledékek is gazdagabbak P-ban: a homokkőben 330, agyagos kőzetekben 700— 800, mészkőben 100—200 g/t, a mélytengeri vöröstasyagban 1200 g/t P-t (0,30 % P₂O₅) találtak, sőt az Atlanti-óceán mélytengeri üledékeinek átlagos P-tartalmát Correns 1700 g/t-nak adta meg. A mélytengeri üledékek tehát sok foszfort vonnak el a biológiai körforgalomból. Az organizmusokban viszonylag szegényebb hideg tengerekben kémiai inkább kiválhat. Vizsgált északi tengerekben a foszfor valószínűleg vasfoszfátként - főleg ott válik ki, ahol a foszforban gazdagabb atlanti-óceáni víz érintkezésbe lép a mangánban és sesquioxidokban gazdagabb kara-tengeri vizekkel.

Tengeri foszfát üledékek főleg a nyílt óceánnal kapcsolatban levő selfeken, többnyire 50-200 m mélységben keletkeznek kémiai üledékként. Ezt elősegíti, ha a mély óceánok foszfát-ionban gazdag hideg vize a selfre feláramlik, növekvő pH és csökkenő CO₂-nyomás mellett.

A jelenlegi tengerekben is a foszfátgumók a selfeken többnyire 80-1000 m mélységben válnak ki. Ez a foszfát fluorapatit (és nem klórapatit), vagy legalábbis nagyon közel áll ahhoz, noha a tengervízben literenként 20 g Cl mellett mindössze 0,0014 g F és 0,0001 g PO₄ van. Ez is mutatja, mennyivel állandóbb a F-apatit, mint a Cl-apatit: a F-ion pontosan beleillik az apatitszerkezet egy síkjában lévő 3 Ca ionja közé, míg a Cl ezt a szerkezetet már meglazítja.

A sekélytengerek foszfátos üledékei is valószínűleg szerves eredetű kémiai képződmények. A foszfát-gumókra a mikrokristályos hidroxil-fluorapatit (kollofán) jellemző, amelyet karbonát-tartalommal francolitnak, hidroxiltartalom nélkül pedig dahlitnak neveznek. Ezek gyakran kevésbé szellőzött csendes vizekben válnak ki, ahol az oxigénhiány miatt alig van élet, úgyhogy a foszfor viszonylag felhalmozódik. Egyrészt innen érthető, hogy a foszfát-üledékek többnyire kis vasoxidációs értékűek, azaz a ferro-vas túlsúlyban van a ferri felett. Ha viszont a foszfátos üledék szerves eredetű, akkor annak diagenetikus bomlása csökkenti a redoxpotenciált és a vasoxidációs értéket. Ez a csekély vasoxidációs érték teszi lehetővé, hogy a tengeri foszfátokban egyes kalkofil elemek: Zn, Cd, In, Bi is felhalmozódnak. A foszfátgumók főleg ott keletkeznek, ahol az üledékképződés egyébként kismérvű.

A foszfor eloszlása a Földön

Készlet	Összes-P x 10 ¹² kg
Szárazföld	
- talaj	96-160
- ásványosodó kőzetek	19
- élőlények	2,6
- víztelen oldott	0,090
Tenger	
- üledékek	840,000
- oldott szerves	80
- elhalt részek	0,65
- élőlények	0,050-0,12

Üledékes foszfortelepek a nagyjából durvább organikus maradványokból, a

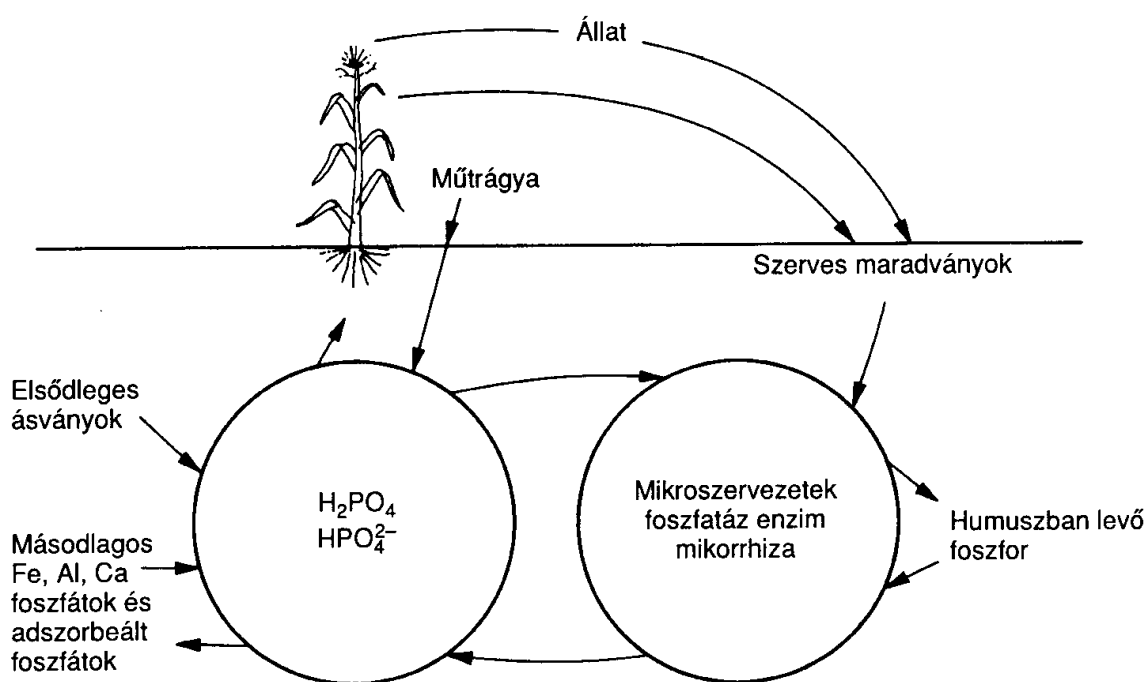
finomabb elegyrészek kimosása által, valamint a nehezebben oldható foszforban különösen gazdag madárürülékből (guano) is származhatnak. A guano főásványa is nagyobb részét apatit. Ezek részben madárürüléknek a mészkőaljazatra gyakorolt metasomatikus hatására keletkeznek.

A gerincesek csontjai, általában a foszfátüledék főásványa nem azonos a magmás kőzetek klór-fluor-apatitjával, hanem ettől eltérő hidroxil-tartalmú apatit. Ez a diagenéziskor a talajból viszonylag gyorsan fluort vesz fel, és így a F-tartalom alapján hozzávetőleg megállapítható a fosszilis csontmaradvány kora bizonyos esetekben.

A foszfor nagymértékben **biofil** elem. A sejtplazma alkotója, különösen az idegszövetek, továbbá tej, haj, szaru, gerincesek csontja, fog zománca, vizelet és ürülék; a rákok és egyes kagylók meg brachiopodák héja P-tartalmú. Az élő anyagnak átlag 0,6%-a P, és ez főleg foszfát-ionként van jelen.

A különböző élő szervezetek P-tartalmát a következő összeállítás szemlélteti:

	Súly %
Emlősök, madarak és halak, csontja	18,0-18,5
Reptiliák és kételtűek csontja	16,3-17,0
Virágosak (teljes növény)	0,3
Zuzmók	0,08
Mohák	0,15
Algák	0,20
Gombák	1,00
Baktériumok	1,50



Ez adatokból látható a gombák és baktériumok nagy jelentősége a foszfor geokémiája szempontjából.

Biológiai jelentősége azért is nagy, mert - mint említettük - a rendelkezésre álló, viszonylag csekély P-tartalom határozza meg az élő szervezetek termelődésének mértékét.

A talaj többnyire mintegy 0,02—0,4% P₂O₅-t tartalmaz. Ennek azonban csak egy része oldható és vehető fel a növények által. Ily módon a foszfátműtrágya a talaj felső részében

mintegy rögzítve maradhat. A foszfát egy-részt biológiailag, pl. baktériumok által rögzítődik, amelyek a foszfort szervezetükbe beépítik, másrészt kémiai, abszorpció és oldhatatlan vegyület-képzés következtében. A savanyú talajokban főleg a Fe és Al, a gyengén savanyú, semleges és lúgos talajokban főleg a Ca-t köti meg. A Ca által megkötött foszfát a gyengén savanyú és a semleges talajokban kismértékben a növények által is felvehető. A talaj meszezése tehát a kb. semleges pH létrehozása és a biológiailag lekötött foszfát felszabadítása által is kedvezően hat.

A lúgos talajokban a foszfor főleg PO_4^{3-} -ionként, a gyengén savanyúban HPO_4^{2-} -ként, az erősebben savanyúban pedig főleg H_2PO_4 -ként található. Ez ionok közül az első a legkevésbé, az utolsó a leginkább felvehető a magasabb fejlettségű növényzet által.

A foszfát-iont az agyagásványok közül feltételezhetőleg főleg a kaolinit is megkötí kémiai; a kaolinitben oldhatatlanná válik azáltal, hogy OH-anionjait helyettesíti. Ezért a foszfor inkább a kis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ arányú talajokban kötődik meg mezőgazdaságilag használhatatlan, oldhatatlan alakban.

A növények által felvehető P-tartalom mennyisége nagymértékben függhet a talaj fluortartalmától. Fluor jelenlétében ui. a foszfát könnyen az Os legoldhatatlanabb vegyületévé, fluorapatittá alakulhat, mikor is 1 rész P_2O_5 lekötéséhez mindössze 0,08 rész F szükséges. Agyagos talajok finoman pikkelyes csillám-ásványaiból viszonylag csak kevés F oldódhat ki, viszont egyes mészkőtalajok fluorittartalma már bizonyos állandó oldható fluorszintet hoz létre, ami a talaj eredeti vagy műtrágyázással szolgáltatott foszfáttartalmát hatástalan, oldhatatlan alakba viheti át.

Metamorf módon a foszfor tehát főleg hidroxil-apatitban található.

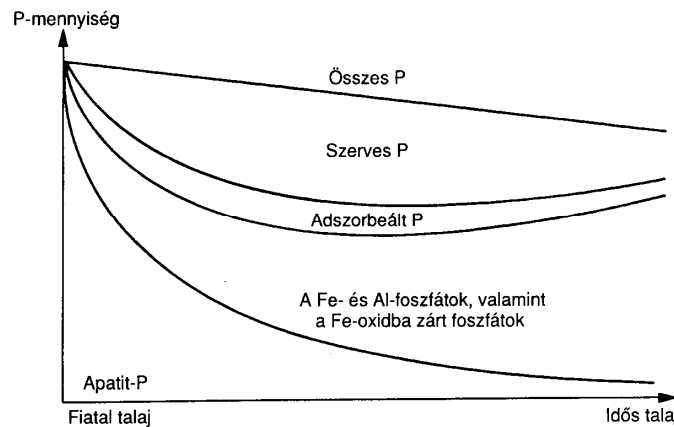
Sok vonatkozásban a foszfor körforgalom hasonlít a nitrogén körforgalomhoz. Lényeges különbség a kettő között, hogy a mikrobiális szerves foszfát asszimiláció valamint a szerves-foszfátok mikroorganizmusok által történő bontása során nem következik be oxidációs szám változás. A nitrogénhez hasonlóan jelentős mennyiséget tartalmaz foszforból is a mikrobák szervezete, de a talaj szerves-anyagában is a foszfor a második legnagyobb mennyiségben jelenlévő tápelem.

Az ábrán a foszfor körforgalomban a mikroorganizmusok szerepét szükséges hangsúlyozni, mivel segítségükkel valósul meg az immobilizáció-mineralizáció folyamatpár, amidőn a talajokból felvesznek oldható foszfátvegyületeket és oda bocsátanak vissza foszfort.

Foszfor a talajban

A foszfor a talajokban általában 500-800 mg/kg mennyiségben fordul elő. A legtöbb foszfor a talajok A szintjében, a legkevesebb P pedig az A-szint alsó részében és a B-szint felső rétegében található. Egy talaj, mely 500 mg P/kg tartalmú az a szántott rétegre átszámítva 1120 kg P/ha-t tartalmaz. A talajok, melyek savanyú vulkáni kőzetekből képződtek, kevés a bázikus kőzetekből képződtek közepes vagy nagymennyiségű foszfort tartalmaznak. Száraz éghajlaton lévő, kevésbé mállott meszes talajok P-tartalma gyakran nagy, mivel sok bennük az apatit, és nincs kimosódás. A mállás és kimosás fokozatosan eltávolítja a Ca-ot a humid régiók talajaiból és ez a P-vegyületek összetételében és koncentrációjában változást okoz. A kezdeti változások javítják a P felvehetőségét, mert az arid régiókhoz hasonlóan szerves-P és adszorbeált P-ionok keletkeznek. Később a P nagy része ismét kevésbé felvehetővé válik Fe-sal és Al-mal reagálva, majd a vasoxidokba bezáródva. A talajokban az átlagos 0,05 %-os érték megfelel a Föld szilárd kérgében található P-nak. A feltalajnak nagyobb a P-tartalma, mint az altalajnak. Nem művelt területeken ez a dúsulás a növényi maradványok felhalmozódása következtében lép fel, és ez a folyamat meglehetősen lassú. A művelt talajokban a műtrágyázás is elősegíti a P feldúsulását a szántott rétegben. A P szervesen és szerves kötésben fordul elő. A szerves kötésben lévő P az ásványi talajok szántott rétegében

lévő P-nak 25-65 %-át teszi ki kevésbé mállott talajokban a szerves P apatitban és kis mennyiségben szilikátokban fordul elő. Másik része apatitból mállás útján átalakult másodlagos ásványokban és a műtrágya-P átalakulása következtében keletkezett vegyületekben található. Ezek az átalakulásból keletkezett P-vegyületek igen finom szemcsenagyságban fordulnak elő, a így az agyagfrakcióhoz kapcsolódnak, ezért az agyagfrakció P-tartalma általában nagyobb, mint a durvább szemcséjű frakcióké.



A szerves P vegyületek majdnem mind nehezen-oldható orto-foszfátok. A Ca-foszfátokhoz tartozik a hidroxilapatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$] és a fluorapatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]: ezek általában izomorf keverékben fordulnak elő, mert az OH^- és a F^- hasonló ionátmérvével rendelkeznek és helyettesíteni tudják egymást. Az apatit csak bázikus talajokban stabil, $\text{pH}=7$ alatt elbomlik műtrágya foszfátok általában dikalciumfoszfáttá (CaHPO_4) illetve apatittá alakulnak. Erősen savanyú talajokban amorf Al-foszfátok mellett variszcit $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és könnyebben oldható sztrengit ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - mint stabil P-vegyületek - is előfordulhatnak. Anaerób körülmények között - talajvíz hatása alatt álló talajok redukciós szintjében vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) található.

A szerves P-vegyületek legnagyobb részét (50 %) az inozithexafoszforsav sói, a fitátok jelentik. A fitátionok az ortofoszfátionokhoz hasonlóan viselkednek adszorpciókor és kicsapódási reakciókban. Ezért főleg adszorbeált alakban vannak jelen, a nehezebben mineralizálhatók, mint a többi vegyület. A nukleinsavakban kötött P a talajokban csak 5-10 %-ot tesz ki. A többi szerves foszfor vegyület: foszfolipidek, cukorfoszfátok és foszforproteinek kevesebb, mint 1-2 %-ot érnek el.

Jelentős mennyiségű P kötődik azokhoz az Al és Fe-ionokhoz, amelyek a humin- és fulvosavakkal alkotnak komplexet. A talajoldatban lévő P egy része is szerves kötésben lehet, ezt a növények közvetlenül nem tudják felvenni, csak a fitáz enzim bontása után.

Az adszorbeált alakban kötött P mennyisége a pH csökkenésével nő, és savanyú talajokban a növények számára a legfontosabb P-forrásként szolgál. A foszfátionokat adszorbeálni képesek a Fe és Al hidroxidjai és oxidjai, az agyagásványok (főleg az allofán) és a szerves anyagok, ha komplexkötésben Fe-at vagy Al-ot tartalmaznak. Ebből adódik, hogy a P-adszorpció főleg nagy vas-oxidtartalmú talajokban jelentős. Humid klímában, a talajok savanyodásával párhuzamosan a P-adszorpcióra való hajlam is nő. Idővel az adszorbeált P a Fe-oxidok belsejébe vándorolva stabilabb kötéseket alakít ki. A P-adszorpció az oxid-ásványok és a szilikátos agyagásványok élein vagy más felületein található hidroxil-ionok helyettesítésével játszódik le. Kimutatták, hogy egy adszorbeált foszfátion vasoxi-hidroxid ásványok felületén két szomszédos OH^- -iont helyettesít. Ezzel magyarázható, hogy a vas-ásványok miért kötik

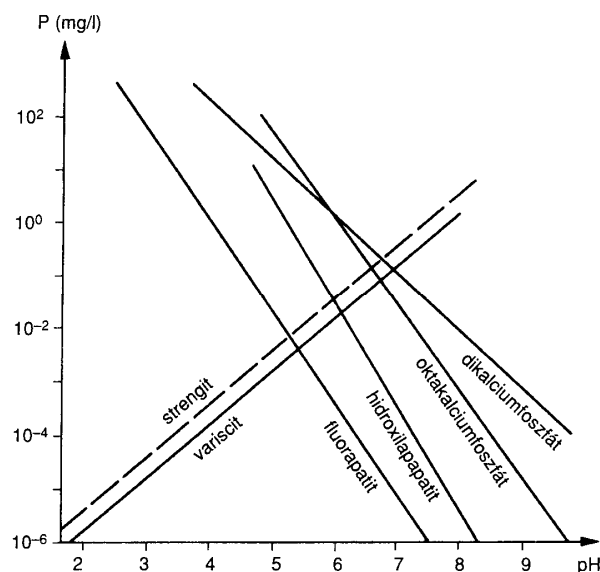
meg a P-t erősebben, de kisebb mennyiségben, mint a többi ásvány. Az Al-tartalmú ásványok által megkötött foszfor jóval felvehetőbb mint a Fe-tartalmú ásványok által megkötött foszfor.

A szerves foszfátok az agyagásványok és szerves anyagok pozitív töltésű helyein adszorbeált állapotban vannak jelen. Az adszorbeált P és a többi szilárd fázisban lévő P egyensúlyban van az **oldott** P-ral, és a szilárd fázisban lévő P-ok között is egyensúly áll fenn. A talajoldatban lévő P, - ami főleg H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} - mennyisége általában rendkívül kicsi a szántott réteg a legtöbb talajban 1 kg P/ha-t, némely talajoldatban azonban csak 0,1 kg P/ha-t tartalmaz. A növények közvetlenül csak ezt a feloldott P-t tudják felvenni.

A növények átlagosan 10-30 kg/ha P-t fogyasztanak évente. Tehát a talajoldat P-tartalmát gyakran kell pótolni. A pótlás történhet szerves anyag mineralizációja, vagy adszorbeált P oldatba kerülése útján. A talajoldatba bekerülő P-t felvehetőnek tekintjük, és úgy is nevezhetjük, hogy labilis megkülöndöztetéssel a kevésbé feltehető foszfortartalékoktól.

A **mineralizáció és immobilizáció** folyamata egyidejűleg játszódik le a talajban. A talajoldatban az oldható P jelenléte bizonyos mértékig a két ellentétes folyamat nagyságától függ.

A lebomlásban lévő szerves maradványok P-tartalma kulcsszerepet játszik a talajban lévő oldható P mennyiségének szabályozásában. Netto P-immobilizáció akkor következik be, ha a C: szerves-P arány 300 vagy ennél nagyobb, netto mineralizáció pedig akkor, ha az arány 200 vagy kevesebb. A növényi maradványok gyors elbomlásának kedvező feltételei, mint a jó levegőztetés és nedvesség ellátás, a 30-45 C^o-os hőmérséklet, növelik a szerves-P mineralizációját.



A talajba került vízoldható foszforműtrágya hatóanyag (H_2PO_4) idővel a növények számára kevésbé vagy egyáltalán nem felvehetővé alakulásának folyamata a **foszfát fixáció**.

Számos kísérletben kimutatták, hogy a vízoldható formában a talajokhoz adott P (pl. monokalciumfoszfát, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) nem marad ilyen formában hosszú ideig, hanem a sok nehezen oldódó forma közül valamelyikbe átalakul. A fixációban mind biológiai, mind pedig kémiai folyamatok részt vesznek, az utóbbiaknak van a nagyobb jelentőségük a műtrágya-P megkötésében.

Az ábra a pH jelentőségét mutatja a fixálási reakciók esetében. A legtöbb talajnál a P felvehetősége akkor maximális, ha a gyengén savanyú - semleges tartományba esik a talaj

pH-ja. A P-fixáció mértéke az agyagásványok minőségétől is függ, és a következő sorrendben csökken: amorf hidroxidok > geothit = gibbsit > kaolinit > montmorillonit.

Erősen savanyú talajokban a P gyorsan kicsapódik nehezen oldható Fe- és Al-foszfátok alakjában, vagy az oxidok felületén adszorbeálódik. Ez különösen sok Fe-t tartalmazó talajoknál (lateriteknél) jelentkezik. Ezeknél a talajoknál viszonylag sok P-trágyát kell adni, hogy a növények szükségletét ki lehessen elégíteni.

Meszes talajokban kevésbé oldható di- és tri-kalciumfoszfát CaHPO_4 és $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ keletkezik, a az utóbbi fokozatosan átalakulhat karbonát-apatittá, ami még nehezebben oldódik. A foszfát fixáció további mechanizmusa a foszfát-adszorpció során az oxihidroxidok felületi OH csoportjainak kicserélése, két kötődéssel. Hasonlóképpen a fixáció jelenségéhez tartozik, amidőn a talajszemcsék felületén megkötődő foszfát ionok a szemcse belsejébe diffundálnak és ilyenformák sokkal nehezebben hozzáférhetővé válnak.

A talaj P oldhatósága

A talaj-P oldatba kerülése egyrészt azt jelenti, hogy szilárd P-vegyületek feloldódnak, de azt is jelentheti, hogy a P-deszorbeálódik. Az adszorbeált P-nál az oldódási folyamat valójában egy ioncsere OH^- , HCO_3^- és szerves anionokkal.

A normális pH-tartományban, megművelt talajoknál a szerves kötésben lévő P-on kívül az oldott P H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} -ionok alakjában található, mennyisége a pH-tól függ. Pl. pH 4,5-nél gyakorlatilag csak H_2PO_4^- található, pH 6,0-nál a H_2PO_4^- : HPO_4^{2-} arány 90:10, és pH 8,0-nál 10:90. A PO_4^{3-} -ionok jelentős mennyiségben csak pH 9,5 fölött jelennek meg. A talaj-P oldhatósága, oldódási sebessége és pufferolása a növények P-ellátása szempontjából fontos, mivel a talajoldat mindenkor P-tartalma alig több, mint 1/100-a a növények P-szükségletének egy vegetációs periódus alatt. A talajoldat optimális P-koncentrációja 0,2-0,4 mg P/liter kell, hogy legyen, hogy a növényeket kellően el tudja látni P-ral. Ásványi talajok mélyebben fekvő szintjeiben a P-koncentráció igen csekély, a talajoldatban csak 0,003-0,1 mg P/liter található.

A szerves P-formák oldhatósága igen komoly növénytáplálási probléma. A Ca-foszfátok alkálikus közegben oldhatatlanok lesznek, a vas- és alumínium-foszfátok pedig savanyú környezetben válnak oldhatatlanokká. A P oldhatóságára a legkedvezőbb pH a semlegeshez közeli, gyengén savanyú közeg. A szerves kötésben lévő P nem ionizálható, csak akkor mineralizálódik, ha elbomlik a szerves anyag, a ekkor a P oldható, felvehető alakokba megy át. Valamilyen okból a szerves-P erősebben kötődik savanyú körülmények között, mint alkálikus körülmények között. A szerves kötésben lévő foszfor szerveslenné alakítása enzimatis úton megy végbe, pl. foszfátáz enzim segítségével. A redoxpotenciál hatása a P oldhatóságára. Ha a talajok redoxpotenciálja kicsi, akkor a vasoxidokhoz kötött P oldhatósága megnő, mert a redukáló környezetben a vas (III) oxidok a hozzájuk kötődött P-ionok szabaddá válása következtében vas (II)-vegyületekké redukálódnak.

A P-oldhatóság anaerób körülmények közötti fokozódása megmagyarázza, hogy miért van a talajokban több felvehető P vízzel történt elárasztás után, így például rizstermesztéskor.

Szerves anyagok többféleképpen is kifejtik hatásukat a foszfor oldhatóságára:

- szerves anionok, pl. a humin- és fulvosavak deszorbeálják a foszfát ionokat, vagy adszorpcióval blokkolják a foszfát ionok elöl az adszorpciós helyeket,
- némely szerves sav az Al^{3+} , Fe^{3+} ill. Ca^{2+} ionokkal vízdoldható komplexet képez és ezáltal fokozza a nehezen oldható foszforvegyületek oldhatóságát.

A növények tápanyagellátása szempontjából a mineralizáció és az oldódási egyensúlyi reakciók elegendően gyorsak. Az utánpótlási sebesség a P talajon belüli mozgás esetében lép fel.

A H_2PO_4^- és a HPO_4^{2-} -ionoknak arról a helyről, ahol belépnek a talajoldatba, el kell jutniuk a gyökerekig. Kis mennyiségben a tömegáramlással jut el a gyökerekhez, amidőn a növény

felszívja a vizet, de a legnagyobb része **ion-diffúzióval vándorol a talajon át**. Minden szállítási mód rendkívül lassu, ha a távolság több, mint 5-10 mm, vagy ha a talaj száraz. Az effektív szállítási sebesség kisebb és a hatótávolság is a rövidebb a kevésbé oldódó P vegyületek esetében. A rosszul oldódó P-vegyületeknek tehát egyenletesen eloszolva kell a gyökerek rendelkezésére állnia a talajban.

A talajokban a P a feltalajból az altalajba vándorolhat és igen kis mértékben ki is mosódhat a gyökérszónából. Agyagos talajok feltalajából a P vándorlás csak 40-60 cm mélységig jut el, ezt állapították meg olyan lösztalajoknál, amelyek évtizedeken keresztül jóval több P-trágyát kaptak, mint amit a növények ki tudtak vonni. Ugyanezt az eredményt kapták egy szabadföldi kísérlet parcelláiban, ahol 110 éven át 33 kg P/ha/év szuperfoszfáttal trágyáztak: a P-vándorlást rétetlegelőn 38 cm mélységig, szántóföldön 50 cm mélységig tudták kimutatni.

A talajoldat P-koncentrációja az altalajban 0,1-0,01 mg P/L között van és a mélységgel még csökken. A talajon átszivárgó vizek elemzésével megállapították, hogy a P-kimosódás általában kevesebb, mint 0,3 kg P/ha/év. Természetesen lehetnek olyan körülmények, amikor ennél jelentősen nagyobb: felláptalajoknál és kevés P-ot adszorbeáló homoktalajoknál, ha nagy mennyiségű víz szivárog rajtuk keresztül és vízdoldható foszfátokkal, hígtrágyával vagy kommunális szennyvízzel történik a trágyázás és öntözés. A P-vándorlást elősegíti, ha nagy mennyiségű P szerves kötésben van a talajoldatban ez a hígtrágya és a szennyvíz esetében áll fenn. A P-vándorlás durvaszemcsés talajokban részben kolloidok alakjában is végbemehet.

Az utóbbi évtizedekben a folyók P-tartalma 300 %-al nőtt. A növekedés oka nagymértékben az, hogy a tisztítószeres P-t tartalmaznak.

A mezőgazdaságilag művelt talajok legnagyobb **P-vesztesége erózió** következtében lép fel. Ha azt vesszük alapul, hogy a szántott rétegben 450-1800 kg P/ha van, akkor minden tonna talaj elhordásával 0,2-0,8 kg P-t is elveszítünk.

Felszíni vízfolyások, ha nem is okoznak eróziót, pl. fagyott talajfelszínről P-trágyát szállíthatnak a vizekbe, ha csak a felszínre kiszórták és otthagyták a P-trágyát. Takarmányhalmok, istállótrágya kupacok mellett elfolyó víz nagymennyiségű tápelemet moshat a vizekbe. Háztartási és ipari szennyvizek is folyókba, tavakba kerülhetnek. A tápelemek mennyisége több lehet, mint amit a természetes tisztító folyamatok el tudnak bontani.

A felszíni vizekbe kerülő foszfor mennyisége kritikus kérdés, hiszen a foszforkoncentráció megnövekedése - hiszen ez volt a limitáló - indíthatja be az eutrofizációt, az algák elszaporodását.

Kálium körforgalom

A kálium koordinációs száma rendkívül erősen, 6-tól 12-ig változik. Kisebb koordinációban jelentkezik főleg az üledékes kőzetekben: 6-os a szilvinben, timsóban, kálsalétromban, 7-es a karnallitban, 8-as a schönitben. A nagyobb hőmérsékleten keletkezett ásványokban a koordinációs szám kb. 10-re emelkedik (ortoklász, a leucit is ehhez közel áll), de az alunitban 6 + 6. A nyomás növekedésével a koordináció még inkább nő: a csillámokban 12. Itt is igazolódik tehát az, hogy a nyomás növekedése a koordinációt növeli, a szerkezetet zártabbá teszi, de nem igazolódik az a tétel, hogy a hőmérséklet növelése csökkentené a koordinációt.

A kálium (angolul, franciául potassium) még típusosabban késői **magmás** elem, mint a nátrium. Ezért még inkább a savanyú kőzetekhez kapcsolódik, a bázisosabbakat még erősebben kerüli. Ugyanis igen nagy ionsugara (1,33 Å) miatt ionpotenciálja kicsi, vegyületeinek kötése gyenge, és ezért csak későn képes a magma SiO₄- és AlO₄-tetraédereit megragadni. A dunit, gabbro, diorit, gránit K₂O-tartalma rendre: 0,04, 0,89, 2,12, 4,11, vagyis a növekvő savanyúsággal gyorsabban nő, mint a Na₂O-tartalom.

Bázisos kőzetekben a kálium főleg a biotitban található, tehát Fe-, Mg- és H₂O-hoz kapcsolódik. A biotit azonban rendkívül változó összetételű ásvány, és így sokkal később, kisebb hőmérsékleten is kristályosodhat. Nedves, savanyúbb magmában is a kálium nagy részét biotit veszi fel (biotitdiorit, trondjemit). Szélsőségesen száraz magmában azonban a káliumot csaknem kizárólag az ortoklász tartalmazza (mangerit, hiperszténgránit). Savanyú kőzetekben is főleg ortoklászban, a kovaszegény alkáli-kőzetekben pedig leucitban található.

A gránitpegmatitban túlnyomó kation a kálium. Általában a pegmatit gyakrabban ortoklászos, mint albitos. A pegmatitok körül gyakran biotitos szegély képződik. Ez is mutatja a nagy K-felesleget e fázisban: a kálium eleinte nem kristályosodhatott, ezért olyan mértékben gyűlik össze a maradékmagmában, hogy most a magma környezetébe is behatol a könnyen illókkal (nedvességgel) együtt, és azt biotitosítja. E jelenségnek nagyobb mérvű és nagyobb mélységi megfelelője a kálifront képződése a migmatitos gránitok körül.

Málláskor a káliföldpát ellenállóbbnak mutatkozik, mint a plagiokiász, részben azért, mert a K koordinációs száma a földpátokban nagyobb (10), mint a Na-é és a Ca-é (6), így a káliföldpát a felszíni csekély hőmérsékletnek megfelelőbb állapotban van (a hőmérséklet-csökkenés a koordinációt elvben növelné). A földpátokból először az alkálimentes kaolinit képződik. A savanyú kőzetekben ui. nincs, vagy alig van Ca jelen, ami a növényekből keletkező széndioxidot felhasználhatná, és így az alkáliák alkál karbonátok képzésével kioldódnak. A káliumot a Rb-mal és a Cs-mal együtt azonban ebből az oldatból az agyagásványok nagy része adszorbeálni képes, így a K már a talajokban is felhalmozódik. Ezért már a folyóvizekben a K : Na arány csökken.

Még inkább adszorbeálják a káliumot a tengeri agyagos üledékek, ezért a tengervízben a K : Na még sokkal kisebbé válik. A kálium erős adszorpcióját arra lehet visszavezetni, hogy a tengervízben oldott 4 főkation (Na, K, Mg, Ca) közül a K-nak van a legkisebb vízben mért ionrádiusza, úgyhogy feltételezhetően ez hatol be legkönnyebben a kristályrácsba.

A tengervízből adszorbeálják a K-ot a glaukonit, a tengeri zeolitok (phillipsit), az autigén ortoklász és a tengeri Mn-gumók, de legnagyobb összmenyiségben az agyagos elegyrészek, amelyek közül a montmorillonit ezáltal csakhamar K-tartalmú illitté alakul át.

Ilyen módon a tengeri sótelepekbe is csak kevés kálium jut, ami főképp a bepárolgás végén kristályosodik: kálisótelepek fedősók.

A kálium helyenként, főleg nitrogén-tartalmú szerves anyagok salétromsavas bomlási termékeinek K-tartalmú málladékokkal való találkozásánál salétrom KNO₃ alakjában a talajon is kivirágzik, pl. a Nyírségben. Ebből régebben Debrecen és Nagykovács központtal az ún. salétrom szérűkőn évente 80—100 t-t is összesepertek és főztek ki robbanóanyag gyártásra.

A kálium a talajból a növényekbe kerül, és ezért várható lenne, hogy a tőzeg és a kőszén hamuja sok K-ot tartalmazzon. A tőzeg- és kőszénhamuban azonban a valóságban a fahamunál viszonylag sokkal kisebb a K-tartalom, mert a tőzeg főleg vízi növényekből keletkezik, amelyekben kevesebb K-, és több Na-ion van. A magyarországi kőszénhamuban többnyire 0,1-1,60 % K van.

Míg a Na az állati szervezeteknek főleg a sejteken kívüli folyadékaiban, az extracelluláris térben található, addig a K magának a sejteknek a legfontosabb kationja. Kézenfekvő ezt a jelenséget arra visszavezetni, hogy az oldódással a K ionrádiusza csökken, és így könnyen behatol a sejtekbe, viszont a Na ionrádiusza az oldódással növekedik, ezért a sejtközi folyadékokban marad. A Na-ot az extracelluláris térben főleg Cl-anion kíséri, míg a sejten belüli K-ot a PO₄-anion. A kálium csontban is jelentkezik. Egyes állati termékekben feltűnő nagy a K-mennyiség, így pl. a juhgyapjú zsíros szennyezése 5—6% K₂O-t tartalmaz.

A káliumnak három **izotópja** ismeretes, a 93,38%-át kitevő 39 tömegszámú, a 0,012%-át kitevő 40-es és a 6,61%-át kitevő 41 tömegszámú izotóp. A K⁴⁰ izotóp radioaktív, mert magjában túl nagy neutronfelesleg van. Ezért β-sugárzás közben átalakul Ca⁴⁰-é. A K⁴⁰ izotóp felezési ideje 14·10⁸ év. Emellett a legbelső K elektrónhéjból elektron felvételével γ-sugárzás

közben 40-es tömegszámú argonra is átalakul. Az argonra átalakulás azonban a Ca-má átalakulásának legfeljebb 10%-át teszi ki. Mindkét átalakulás alapján kilátás van a földtani kormeghatározásra is. A K-izotópok eloszlása lényegileg azonos a különböző korú tengeri és szárazföldi anorganikus eredetű kőzetekben.

Kálium a talajban

A kőzetekben általában sok K van. A talaj összes K tartalma 0,2-3,3 %. A talajoldat K tartalma 1-100 mg K/liter között mozog. Csapadékkal 2-6 kg K/ha/év jut a talajba. A K-ellátás nem korlátozó tényező természetes körülmények között a növények fejlődésénél.

A kálium forrásai

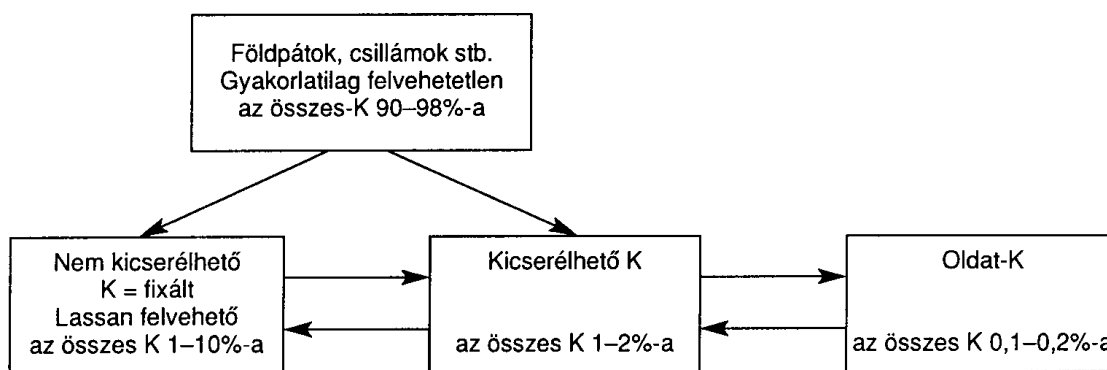
A K eredete a földkéreg egyik leggyakoribb ásványával, a földpátokkal kapcsolatos. Másik bőséges forrás a csillámok, főleg a biotit és a muszkovit. A K-Al-szilikátokból hidrolízissel válik szabaddá a kálium. A K-nak a természetben kloridja, szulfidja és borátja is ismert. Másodlagos ásványok közül az illit a legfontosabb K tartalmú ásvány. Igen szoros korrelációt találtak az agyagméretű csillám felületének nagysága és a nem kicserélhető K-nak kicserélhetővé válása sebessége között. A homok, vályog és az agyag-frakcióból egyaránt szabadul fel K, de a kisebb talajrészecskék egységnyi tömegre számítva adják le a legtöbb K-t. A mikroorganizmusok által megkötött K mennyisége csekély: 25-50 kg K/ha, a ehhez járul a mikroorganizmusok biomasza tömege, ami 3000 kg/ha K-t tartalmaz.

A talaj kálium formái

A talajban a kálium a talajoldatban K^+ ion formájában, a kolloidok felületén adszorbeált K^+ ionként kicserélhető formában, az agyagásványok kevésbé hozzáférhető töltéshelyein megkötve nem kicserélhető K formában, és a primer K ásványok szerkezetében található.

A talajban K, az ásványi szerkezetekben K^+ -ion alakjában, a talajoldatban vagy a kation-kicserélő helyeken adszorbeálva hidratált K-ion alakjában fordul elő. A kicserélhető K a szervetlen agyagkolloidok és a szerves anyag negatív töltésű helyeihez kötött hidratált K-ion alakjában fordul elő. Ezeknek a hidratált K-ionoknak azonos a mérete az ammónium ionokéval és ugyanakkora erővel kapcsolódnak a felülethez is, de ez a kapcsolódás nem olyan erős, mint a többi makrotápelem kationé (Ca, Mg). Ezért a hidratált K-ionok könnyen kicserélhetők. A K sohasem képez kovalens kötést a szerves anyaggal (ellentétben a N-nel, P-ral, S-nel). Ionok formájában marad a növényekben is, és elhalásuk után kimosódik a szerves anyagból. Ezért a talajban csak a szervetlen kálium előfordulásával kell számolni. A K-tartalmú ásványok mállási sebessége megegyező a legtöbb talajásvány mállási sebességével.

A talajban egyensúly áll fenn a talajoldatban lévő, a kicserélhető, és a nem-kicserélhető K^+ tartalom között. Az első lépés egyensúlya gyorsan beáll, de a kicserélhető és a -rétegszilikátok belsejében kötött - nem-kicserélhető K között csak nagyon lassan áll be az egyensúly.



A talajokban található összes K mennyisége általában több évtizedre (sőt évszázadokra) is elegendő lehet, de a talajban lévő csillámok és földpátok kicsi oldhatósága következtében csak igen kis K-mennyiség kerül oldatba egy vegetációs periódus alatt. A talaj humusza is csak igen kis mértékben szolgáltat káliumot a növények számára. Egy adott vegetációs periódusban a növények által felhasznált K^+ legnagyobb része - gyakran azonos mértékben - a kicserélhető K^+ -ból és az oldható K^+ -ból származik. Mégis a nem-kicserélhető K jelentőségét az mutatja, hogy egy jó lucerna termés kb 150 kg/ha K-ot vesz fel a talajból, a kicserélhető K pedig csak 100-400 kg/ha. Tehát csak rövid ideig lehetne termelni, ha nem lenne utánpótlás a nem-kicserélhető készletből.

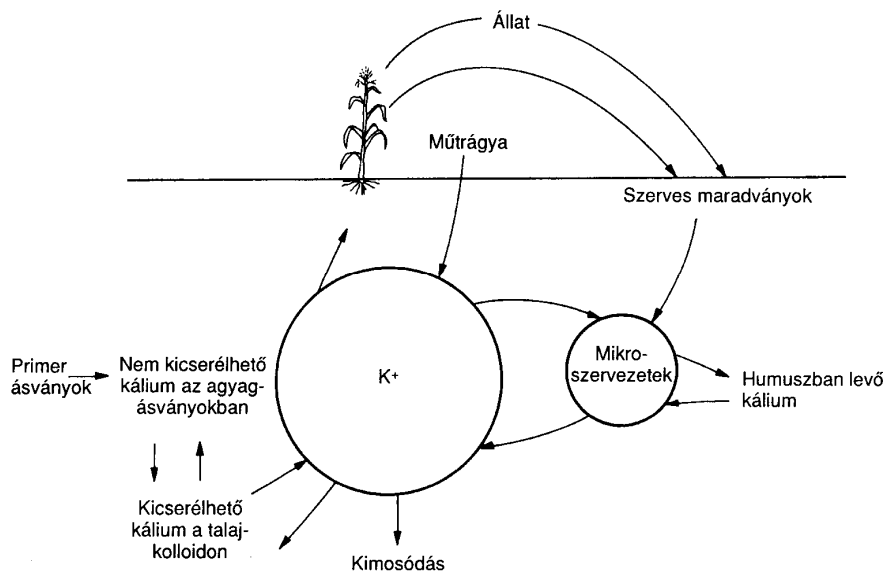
A növényi felvétel mellett a kálium más módon is immobilizálódhat:

- mikrobák szervezetébe beépülve,
- kimosódhat, és agyagásványok-rácsába záródva fixálódhat.

A nem hidratált K^+ -ion majdnem akkora mint egy oxigén ion. Tökéletesen beleillik az agyagásvány tetraéderez felszínének mélyedéseibe. Az ily módon fixált K ugyanazokat a helyeket foglalja el, amint a csillám rétegeit összetartó K^+ ionok. Mindezek mellett a fixált K-ot inkább elraktározottnak mint elveszettnek kell tekinteni. Így például az illit esetében fixált K^+ ion könnyebben válik szabaddá mint az eredeti ásványi kálium.

A **kicserélhető K** és a **talajoldat K**-koncentrációja közötti egyensúlyt a talaj K-telítettsége, a K-megkötés erőssége, a mindenek előtt a kicserélési helyekért konkurráló kationok (elsősorban a Ca^{2+} és a Mg^{2+}) befolyásolja. Ez jut kifejezésre a Q/I-görbénél is, ahol a kicserélhető K-tartalom változását az aktivitási aránnyal $(K/Ca) + (Mg) 1/2$ szemben ábrázolják.

A Q/I-görbék meredeksége a K-pufferkapacitás: ami megadja, hogy egy talajoldat kálium aktivitása milyen mértékben képes a K^+ Ca^{2+} kicserélődés következtében fellépő változásnak ellenállni. Azonos agyagásvány-összetétel esetén az agyagtartalommal nő a pufferkapacitás. Nagy rétegtöltéssel rendelkező agyagásványok nagy K-fixálóképesség mellett nagy pufferkapacitással is rendelkeznek. Ilyen talajokon akkor is nagyok a terméseredmények, ha a talajoldatban kicsi a K-koncentráció. Ezzel szemben a kis pufferkapacitású talajoknál ehhez nagy K-koncentrációk szükségesek a talajoldatban.



A K-kimosódás a gyökérzónából K-műtrágyázás mértékétől, a K-fixálástól, a talajok K-telítettségétől és az átszivárgó víz mennyiségétől függ.

Jelentős lehet a kimosódás agyagban szegény homoktalajok és művelés alatt álló felláptalajok esetében, mert K-ionok csak gyengén kötődnek a szerves anyaghoz. Ilyen talajoknál 20-50 kg K/ha/év kimosódásokat is mértek, de nagymennyiségű hígtrágya alkalmazásakor ez még több is lehet.

A mélyebb talajrétegek, melyek az erózió során felszínre kerülnek, gyakran ugyanolyan vagy nagyobb K-tartalommal rendelkeznek, mint a felső talajrétegek, ezért erózió hatására a talaj K-szolgáltató képessége nem változik. Mégis számolhatunk erózió okozta K-vesztéssel, ugyanis ha 1 % a talaj összes K-tartalma, akkor az erózióknak kitett területekre vonatkoztatva a talajból évente átlagosan 653 kg/ha K-vész el.

A csillámszerű agyagásványok olyan fel nem vehető káliumforrást képeznek, amellyel a kicserélhető kálium lassan egyensúlyba kerül. A kicserélhető kálium természetesen kivonható a talajból rövid ideig tartó semleges só-, vagy ammónium-acetát oldatos extrahálással.

Ennek az egyensúlyi hipotézisnek a megerősítésére ezek a kutatók különféle kísérleteket végeztek. Először is néhány Illionis talajból eltávolították a kicserélhető káliumot, azután ezeket a talajokat megfelelő nedvességtartalommal hat hónapig érlelték. Ennek az időszaknak a befejezésével ismét meghatározták a felhalmozódott kicserélhető kálium mennyiségét. Bár a hat hónap alatt kicserélhetővé váló káliummennyiségek nem voltak mindig ugyanolyan nagyok, mint az eredeti mennyiségek, nyilvánvalóan egészen jó volt a két érték közötti korreláció.

A nem fölvehető kálium. A nem fölvehető kálium főként az elsődleges ásványokban, a csillámokban és a földpátokban fordul elő, kisebb mértékben a másodlagos ásványokban is megtalálható, amelyek „foglyul ejtik” a káliumot rácsszerkezetükben.

Ezekben a kristályos formákban a kálium csak nagyon csekély mértékben oldható. Ezek az ásványok - kitéve a változó mállási folyamatoknak - egy bizonyos idő elteltével fokozatosan kezdenek lebomlani

A lebomlással K^+ ionok szabadulnak fel. Ezek 1. veszendőbe mehetnek a leszivárgó vizekben; vagy elsajátíthatják az élő szervezetek; 2. kicserélhető ionokként visszatartják a környező agyagrészecskék; 3. átalakulhatnak a talaj-kálium lassan fölvehető formáinak egyikévé.

Egyes kutatók azt állították, hogy a fölvehetetlen talajkálium-formák átalakulása fölvehető és lassan fölvehető formákká reverzibilis jelenség. Ilyen megfordítható reakciókat ténylegesen véghezvittek laboratóriumi körülmények között.

Kalcium körforgalom

Kalcium a talajban

A Ca primér forrásai: kalcit, aragonit, dolomit és gipsz. A kalcit - CaCO_3 - fő alkotórésze a mészkőnek, márgának és meszes homokkőnek. Az aragonit is CaCO_3 -ásvány, normál atmoszférikus körülmények között kevésbé stabil, mint a kalcit. A dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Amellett, hogy Ca-forrás, Mg-forrás is. A gipsz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Üledékes kőzetek közönséges ásványa: a mezőgazdaságban meszező anyagnak használják. Az apatitban, plagioklászban és hornblendében is van Ca. A Ca-ásványok valamivel gyorsabban mállanak, mint az átlagos talaj-ásványok. Ezért a mállás és a kimosódás előrehaladtával a kalcium tartalom csökken. Az átlagos kimosódási veszteségek 387 kg Ca/ha, 118 kg Mg/ha és 44 kg K/ha voltak. Humid területeken a veszteségek még nagyobbak volnának, ha a Ca^{2+} és a Mg^{2+} nem kötődnének erősen a kationcserélő helyekhez.

Arid területek sós talajaiban 5 % Ca is lehet, míg humid területek (trópusok) talajaiban csak 0,01 % a Ca. Mérsékelt égövi humid területek talajokban 1-2 % Ca található. Igen csekély az erősen kimosódott, csekély kationcserélő kapacitással rendelkező talajok Ca-tartalma. Mérsékelt égövi talajokban az előbbieknél több Ca van, kivéve a nagyon savanyú homoktalajokat. A mérsékelt égövi talajoknál sokkal hamarabb van szükség meszezésre a pH növelése céljából, mint Ca-trágyázás céljából.

A mérsékelt égövi talajok kicserélhető bázis-tartalmának 75-85 %-át a Ca teszi ki: legtöbbjük a szántott rétegben 200-1000 kg/ha kicserélhető Ca-t tartalmaz. Ez a nagy mennyiség tart egyensúlyt a talajoldat igen csekély oldott Ca-tartalmával. A Ca nagy mennyisége a kicserélhető kationok helyein azzal magyarázható, hogy a Ca^{2+} -ionnak a 2+ töltéséhez képest viszonylag kicsi a hidratált ion mérete és ez a Ca nagyobbfokú adszorpcióját idézi elő. A specifikus adszorpció olyan agyagok esetében nagymértékű, melyeknek nagy a kationcserélő kapacitása (pl. montmorillonit), míg a csekély kationcserélő kapacitású kaolinitnél nem jelentős. A legnagyobb fokú a Ca-adszorpció a humusznál, mert itt nagy a kationcserélő kapacitás és ezenfelül a Ca-ionok a szerves vegyületekkel kelátokat is képezhetnek. Ha a talaj pH-ja csökken a talajban lévő kicserélhető Ca (és más bázikus kation) mennyisége is csökken, ha a pH emelkedik, akkor a kicserélhető Ca mennyisége is nő. Ha nagyon sok Ca van jelen, akkor CaCO_3 alakjában kicsapódhat és pufferolhatja a talaj pH-ját. A CaCO_3 vízben nem oldódik, de CO_2 -tartalmú vízben igen. A talaj levegőjében lévő CO_2 parciális nyomása határozza meg a talajoldatban lévő CO_2 gáz mennyiségét, a egyben meghatározza a CaCO_3 oldódásának mértékét is. A talajoldatban a kalcium kétértékű pozitív ionként van jelen vagy HCO_3^- , SO_4^{2-} , esetleg Cl^- ionokkal képzett ionpárokban.

A növények által hasznosított formája. A kalciumot a növények a káliumhoz hasonlóan, mint Ca^{2+} iont veszik fel. Ez végbemehet a talajoldatból, vagy - kisebb mértékben - kontakt kicserélődés útján.

A felszabadult kalcium sorsa kevésbé bonyolult, mint a káliumé. Az oldatba került kalcium-ionok 1. elveszhetnek a leszivárgó vizekben; 2. felvehetik a szervezetek; 3. adszorbeálódhatnak a környező agyagrészecskékre; 4. ismét kicsapódhatnak másodlagos kalciumvegyületeként, különösen száraz éghajlat alatt. Amennyire tudjuk, a kalcium a talajban semmiféle olyan alakban nem változik át, amely hasonlítható lenne az úgynevezett megkötött, illetve lassan fölvehető formájú káliumhoz.

Általános szabályszerűség, hogy nedves vidéken levő durvaszövetű talajok, amelyek kalcium-tartalmú ásványokban Szegény kőzetekből alakultak ki, keveset tartalmaznak ebből az elemből. Azok a finomszövetű talajok viszont, amelyek kalciumtartalmú ásványokban gazdag kőzetekből jöttek létre, rendszerint gazdagabbak mind kicserélhető, mind összes kalcium tartalmukra nézve. Emlékeztetnünk kell azonban arra, hogy a nedves övezetben még a mészkőből képződött talajok is gyakran savanyúak a felső rétegekben, mert a kalcium kilúgozódott belőlük. Amint az oldott széndioxidot tartalmazó víz átszűrődik a talajon, az így képződött szénsav kicseréli a kalciumot (és más bázikus kationokat) az adszorpciós komplexusból. Ha ilyen víz számottevő mennyiségben szivárog át a talajszelvényen, a talaj fokozatosan elsavanyodik. A folyamatot a következőképpen írhatjuk fel:

A száraz övezetek talajainak kalciumtartalma általában nagy, függetlenül a talaj szövetétől. Ez a kevés csapadék és a csekély kilúgzás eredménye. A száraz övezetek számos talajának a szelvényében másodlagos CaCO_3 vagy CaSO_4 lerakódásokat találunk.

A jelen levő kicserélhető kalcium abszolút mennyisége gyakran nem annyira fontos a növény táplálkozásában, mint az agyag által visszatartott más kationok mennyiségéhez és minőségéhez viszonyított mennyisége vagy a kalciumtelítettség foka. Például egy olyan talaj, amely csak 2000 kg/ha kicserélhető kalciumot tartalmaz, de kicsi a kation-kicserélő kapacitása, több kalciummal láthatja el a növényt, mint az a talaj, amely 8000 vagy 9000 kg/ha kicserélhető kalciumot tartalmaz, de nagy a kationkicserélő kapacitása. A kalciumtelítettség foka számottevő jelentőségű ebben a tekintetben, mert amint az agyag által kicserélhető alakban visszatartott kalcium mennyisége csökken az agyag össz-kicserélődési kapacitásához képest, úgy lassabban veszik fel a kalciumot a növények.

Az agyag típusa is befolyásolja a kalcium felvehetőségének mértékét. A 2 : 1 típusú agyagásványok esetében sokkal nagyobb telítettségi fok szükséges a növény Ca-hasznosításának adott szintjéhez, mint az 1: 1 típusú agyagásványokban. A montmorillonit agyagokban legkevesebb 70 %-os kalciumtelítettség szükséges ahhoz, hogy ez az elem elég gyorsan szabaduljon fel a növények számára. Ugyanakkor a kaolinyszerű agyagok már 40—50 %-os telítettségi értéken képesek arra, hogy kielégítsék a legtöbb növény Ca^{2+} igényét.

A kalcium rendkívül fontos ásványi elem a növény táplálkozásában. Számos talaj - különösen az ország nedves vidékein - olyan kis mennyiségben tartalmazza ezt az elemet, ami már korlátozólag hat a növénytermelésre. Ennek a hiánynak a legnyilvánvalóbb kiküszöbölési módja a kalcit- vagy dolomit-mész alkalmazása. Abban az esetben, ha kalcium szükséges, de a pH emelése nem, akkor mészhelyett a gipsz a megfelelő kalcium-forrás.

Magnézium körforgalom

Magnézium a talajban

A Mg legnagyobb része szilikátok alakjában van jelen: amfibolok, piroxének, olivinek, biotitek és néhány agyagásvány (kloritok, vermikulitek) tartalmazzák. Alkálikus talajokban ezenkívül még dolomit, magnezit és kalcit (1-3 %) tartalmaz Mg-ot, arid és szemi-arid talajokban könnyen oldható MgSO_4 alakjában is lehet. A tengerhez közeli talajok aeroszolok alakjában sok Mg-hoz jutnak. A talajok átlagos Mg-tartalma kb. 0,5 %, a talajoldatban koncentrációja 10 mg/L. A talajoldatban Mg^{2+} -ion alakjában, vagy HCO_3^- , SO_4^{2-} és Cl^- ionokkal ionpárok alakjában van jelen. A dolomitos mészkő oldódása is a talajoldat CO_2 tartalmával áll kapcsolatban:

A Mg-kimosódás az átszivárgó víz mennyiségétől, a talajoldat Mg-koncentrációjától, a talajok Mg-telítettségétől és sok más tényezőtől függ. Hannover környékén pl. szántóföldek Mg-kimosódása 16-23 kg Mg/ha/év volt. A felszíni talajok Mg-tartalma erős mállás, erózió és agyagbemosódás következtében csökkent. A felvehető Mg az agyag- és iszapfrakcióból és a rétegek közötti valamint rácsszerkezetben kötött Mg-ból származik. A kicserélhető Mg a

felvehető Mg legjelentősebb forrása a talajban. A Mg a Ca-hoz hasonlóan viselkedik a talajoldatban és a kationcserélő komplexuson adszorbeálva.

A nem-hidratált Mg^{2+} elég kicsi ahhoz, hogy beleférjen az ásványi szerkezet oktaédere üregeibe (a Ca több helyet igényel). A vulkáni kőzetekben lévő Mg szoros kapcsolatban van a vas-tartalmú ásványokkal (ferromagnézium): olivin, inoszilikátok, biotit csillám. Üledékes kőzetekben a dolomit alkotórésze ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Az említett Mg-ásványok mind mállékonyabbak, mint a földpátok, kvarc és hidratált oxidok. A talajok Mg-tartalma hamarabb merül ki, mint a K-, Na- és Ca-tartalmuk.

A hidratált Mg-ion nagyobb, mint a hidratált Ca-ion, a így gyengébben kötődik a kationcserélő komplexuson. Ennek a hidratált ion-méretnek következménye az is, hogy sok Mg-ot tartalmazó talaj gyorsabban diszpergálódik, kevésbé átjárható, és több vizet képes visszatartani, mint a több Ca-ot tartalmazó talaj. Ez akkor következik be, ha a kationcserélő kapacitás 40-60 %-át a kicserélhető Mg foglalja el.

A talajoldatban nemcsak a Ca^{2+} , hanem a Mg^{2+} is kevés a kationcserélő helyeken lévő Mg-hoz képest. A Mg is specifikus adszorpcióval kapcsolódik a kationcserélő helyeken, a ezért a talajoldatban lévő Mg-koncentráció igen kicsi lehet.

A Mg-nak különleges helyzete van a vermikulit esetében. Ennek az agyagásványnak a rétegei kellően ki vannak tágulva ahhoz, hogy két réteg víz és elegendő Mg^{2+} ion férjen el, hogy a rétegek közötti negatív töltéseket semlegesítse. A vermikulit mállás esetén jó Mg-forrás.

A magnéziumot a növények Mg^{2+} ion formájában veszik fel. Az előzőleg tárgyalt kalciumhoz és káliumhoz hasonlóan ez az adszorpció a talajoldatból vagy kontakt kicserélődés útján megy végbe.

A magnéziummal kapcsolatos probléma az, hogy bizonyos talajokban a túlságosan tág kicserélhető kálium : kicserélhető magnézium arányt csökkenteni kell. Az ilyen talajról származó takarmányt fogyasztó állatok hipomagneziában, más néven kergekór vagy fütetánia néven ismert betegségben szenvedhetnek. Szemmel láthatóan ez inkább fellép a túlnyomóan fű jellegű, mint a helyes arányban hereféléket tartalmazó legelőkön. Tovább súlyosbítja a helyzetet, ha alacsony magnéziumszintű talajokon nagy káliumműtrágya-adagokat alkalmaznak, mivel a füvek nagyobb mértékben vesznek fel egyértékű, mint kétértékű kationokat és ez tovább növeli a talaj amúgy is tág kálium : magnézium arányát. Ennek eredményeképpen a legelő állatok rendkívül kis magnéziumtartalmú takarmányt fogyasztanak.

Bár néhány kutató a fütetániát a túlzott káliumtrágyázás következményének tartja, megokoltnak látszik ezt a rendellenességet magnéziumhiánynak tekinteni, és ennek megfelelően kezelni. Legelőkön és réteken dolomitos mészkő- vagy magnéziumtartalmú műtrágyák, mint Pl. káliummagnézium-szulfát alkalmazásával a talaj magnéziumszintje könnyen fenntartható.

Mikroelemek körforgalma

Mikroelemek a talajban

Milyen formában vannak a nyomelemek a talajban?

1. Vízoldható alakban:

a/ szabad kationként

b/ szerves és szervetlen komplexek ligandumaiként

2. Agyagásványok kicserélési helyein. Az ily módon kötött kationokat gyenge kivonószerrel, pl. NH_4^+ -mal, ki lehet cserélni.

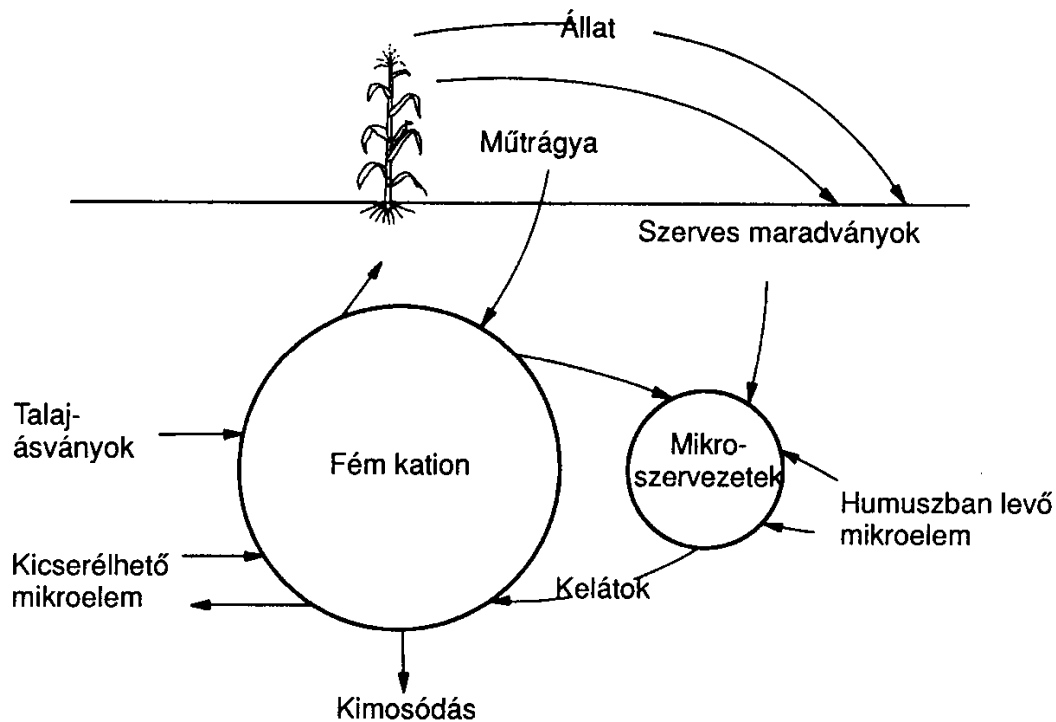
3. Specifikusan adszorbeált állapotban. Némely nyomelem (pl. Cu^{2+}) agyagásványokhoz és/vagy Fe- és Mn-oxidokhoz kötődik, annak ellenére, hogy Ca^{2+} -ionok vagy más

elektrosztatikusan kötött kation nagy feleslegben van jelen. Erre mondják: specifikusan adszorbeált nyomelemek.

4. Szerves anyagok (növényi maradványok, humusz, élő szervezetek) által komplexek alakjában megkötve vagy adszorbeálva.

5. Oldhatatlan csapadékokban, a Fe- és Mn-oxidok által bezárt formát is ideértve.

6. Primer ásványokban és a szilikát anyagok oktaéder-rácsában a Fe és Al izomorf szubsztitúciójában résztvevő kationként.



Az egyes formák között azonban nem éles a határ, pl. a szorpciós reakciókat nem lehet könnyen a kicsapódástól megkülönböztetni. Vagy pl. a szerves anyag és az agyag egyaránt rendelkezik kationcserélő helyekkel, a mindkettő nehezen felvehető alakban tartja vissza a kationokat. A legtöbb talajban csak igen kis mennyiségben vannak a mikroelemek növények számára felvehető állapotban: azaz vízoldható és kicszerélhető alakban. De az ilyen állapotban lévő mikroelem-készletek egyensúlyban vannak a specifikusan adszorbeált és a szerves anyaghoz kötött készletekkel. Így ha a talajoldatban csökken a mikroelemek koncentrációja (a növények felvétele, vagy kimosódás következtében), akkor az oldhatatlan vagy kevésbé oldható formákból az oldhatókba át tudnak menni az egyes elemek. Sok talajban igen nagy a jelentősége a szerves formában kötött készletnek, a szerves anyag nagy mennyisége miatt.

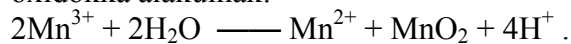
Az agyag és a szerves kolloidok a talajok azon fő alkotórészei, melyek a nyomelemek megkötésében részt vesznek. Hatásukat azonban nehéz elkülöníteni, mert a legtöbb ásványi talajban a szerves anyag szorosan kapcsolódik az agyaghoz.

Mangán körforgalom

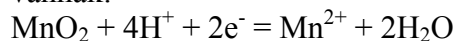
A Mn minden élőlény számára esszenciális elem. A talajok átlagos Mn tartalma 20-800 mg/kg. Egyes, Mn-ben gazdag talajsztintekben 3000 mg Mn/kg is található. A talajokban a Mn főleg mangánoxidok, szilikátok és karbonátok alakjában található. Ezenkívül lehet adszorbeált állapotban - elsősorban vasoxidokon - és szerves komplex vegyületekben, valamint kicszerélhető és oldható formában (Mn^{2+} alakjában) is. A Mn-oxidok gyakran Fe-oxidokkal

asszociáltan fordulnak elő. A Mn-oxidokban általában a Co, Ni, Zn, Cd és Pb nehézfémek akkumulálódnak. A talajfejlődés során a Mn jobban vándorol és mosódik ki, mint a Fe különösen savanyú talajok - pl. podzolok - rendkívül szegények lehetnek Mn-ban.

A talajoldatban a Mn ionok és szerves komplexek formájában van jelen. A Mn oldhatóságát oldható szerves Mn-komplexek határozzák meg mindenek előtt semleges és alkálikus talajokban, ott az oldott Mn 90 % szerves komplex lehet. Valamennyi nehézfém közül a Mn képezi a legkevésbé stabil komplexeket, a ezért más kationok könnyen kiszorítják a vegyületeiből. Savanyú talajokban nagyrészt Mn^{2+} -ionok vannak a talajoldatban, bár instabil közbelső terméként Mn^{3+} is keletkezhetnek, melyek azonban Mn^{2+} -ionokká és Mn (IV)-oxidokká alakulnak:



A szerves Mn-komplexek mellett a Mn-oxidok képviselik a legfontosabb Mn-tartalékot a növények számára. A Mn-oxidok a talajoldat Mn^{2+} -ionjaival pH-tól függő egyensúlyban vannak:



Ha a H^+ -ion koncentráció nő, akkor az egyensúly jobbra tolódik el, és több Mn^{2+} képződik. Ha a pH egy egységgel csökken, akkor a Mn^{2+} -koncentráció 100-szor nagyobb lesz az oldatban. Az adszorbeált Mn is meghatározhatja a talajoldat pH-függő Mn^{2+} -koncentrációját: ez mindenek előtt erősen savanyú talajokban fordul elő.

A Mn redukciós folyamatokra kedvezően hat a sok lebontható szerves anyag, a nagy agyagtartalom, a tömör szerkezet és a nagymértékű víz-telítettség. A Mn (III, IV)-oxidok redukcióját a talajban anaerób körülmények között élő baktériumok hajtják végre. A Mn (III, IV)-redukció mértéke olyan nagy lehet, hogy 3 nap alatt a Mn-oxidok Mn-jának 20 %-a kicserélhető Mn^{2+} -ionná alakul át. A víz elpárolgása során a Mn^{2+} -ionok újra oxidálódnak. Ha a talajok kiszáradnak, ismét nő a kicserélhető Mn mennyisége. Kimutatták, hogy szerves-anyagban gazdag és közel semleges kémhatású talajokon a gazdasági növények - főként a pillangósok és a kalászosok - különböző fokú mangánhiány-tüneteket mutatnak. Ha a talaj szerves-nyagban gazdag, a hiánytünetek gyakran alacsonyabb pH-értéken jelentkeznek, mint kis humusztartalmú talajon. Ez ahhoz a nézethez vezetett, hogy bizonyos típusú szerves-anyagok oldhatatlan komplexeket alkotnak a kétértékű mangánnal, és így fölvehetetlenné teszik a növények számára.

A nagy talaj-pH által előidézett hiánytüneteket - tekintet nélkül keletkezésük mechanizmusára -három módon kezelhetjük. Azokon a talajokon, ahol mész okozta hiányra gyanakszunk, a tünetek megjelenését a pH 6,2—6,4 alatt tartásával akadályozhatjuk meg. Ezt többféle anyag használatával lehet elérni, de valószínűleg - a mennyiséget tekintve - a leghatékonyabb a finomra őrölt elemi kén. Egy másik mód, amellyel a hiányt meggátolhatjuk, ha a műtrágyával együtt oldható mangánsókat adunk, pl. mangán-szulfátot 30—60 kg/ha mennyiségben. Ezeket a sókat adjuk a starter-(indító)-trágyához, amelyet a jó eredmény érdekében sávosan adagoljunk. Ez az eljárás kevésbé tartós hatású, mint az előzőleg leírt, és a kezelést rendszerint meg kell ismételni minden évben. Kelátok formájában levő mangánt is sikerrel alkalmaztak ilyen módon.

Ha a már fejlődő növényeken jelentkeznek a mangánhiány-tünetek, általában túl késő ezeknek az eljárásoknak az alkalmazása.

Mindabból, amit az előbbieken tárgyaltunk a mangán talajbeli reakciójára vonatkozóan, következik, hogy ennek az elemnek maximális felvehetősége 6 %-nál kisebb pH-értékű talajokban fordul elő. A szélsőségesen savanyú kémhatás mérgező hatással lehet a kultúrnövényekre, túl sok mangán jelenléte miatt. Mérgezéseket közöltek a Virginia-dohányról, szójáról és igen savanyú talajokon termelt gyapotról. Ezt a körülményt meg-

előzhetjük a talajnak megfelelőbb pH-értékre meszezésével.

Réz körforgalom

A réz a legtöbb talajban Cu^{2+} -ion alakjában fordul elő, de ahol az oxidációs állapot alacsony ott Cu^+ fordul elő. A talajban található Cu koncentrációját nagyban befolyásolja az anyakőzet. Több mint 1000 talajmintában 1-191 ppm Cu-t találtak.

A talajban lévő Cu legnagyobb része szerves anyaghoz kötött, de egy része a Fe-oxidokhoz, és a kationcserélő kapacitás más részéhez is kapcsolódik. Olyan erősen kapcsolódhatnak a Cu-ionok, hogy még a Ca-ionoknál is nehezebben válszthatók le. A talajoldatban csak néhány ppm Cu van. A Cu a savanyú talajokban a legoldhatóbb, a pH emelkedésével csökken az oldhatósága. Szerves talajokban igen elterjedt a Cu-hiány, u.i. ezekben a talajokban nincsenek mállásra képes ásványok, kőzetek, így a Cu nem tud pótlódni. Ugyanez vonatkozik némely savanyú homokos és kavicsos talajra is.

A Cu felhalmozódása toxikussá válhat a növények számára ott, ahol nagyadagú Cu-trágyázást végeztek. Réztartalmú fungicidek ismételt alkalmazása vagy szennyvíziszap adagolása is ide vezethet.

Rézhiányról a világ sok országában beszámoltak. A hiányoknak a többsége Szerves talajokon jelenik meg, de néhány országban ásványi talajokon találtak példát a rézhiányra.

A réz felvehetőségét több tényező szabályozza: a talaj szervesanyag-tartalma, a pH és más fémionok, mint a vas, mangán vagy alumínium jelenléte.

A réz visszatartására a talajban törvényszerűen nő a szervesanyag-tartalom fokozódásával. Legnagyobb a tőzeg- és láptalajokban. Ha ilyen talajokba rézt adagolunk, általában ott marad, ahová került. Különböző kutatóktól származó beszámolók szerint a réz-humusz komplexek változó mértékben állandók. Bizonyos esetekben a réz olyan erősen van megkötve, hogy felvehetetlen a növények számára.

Hasonlóan a legtöbb mikroelemhez, a réz nagy mennyiségben mérgező a növények számára. Fölös mennyiségben a réz visszaszorítja a vas aktivitását és vashiány-tüneteket okozhat a növényen. Ilyen okból származó mérgezésekről számoltak be Franciaországban és az Egyesült Államokban, de általában nem veszedelmes arányokat öltő probléma.

Nátrium körforgalom

A Na kémiája majdnem azonos a K-ével, de a Na viselkedése a talajban eltér a K-étől. A Na földpátokban előfordul, de csillámokban nem. A Na-földpátok kissé gyorsabban mállnak, mint a K-földpátok.

A talajoldatba került Na-ionok nem fixálódnak és kevésbé erősen kötődnek a kationcserélő helyekhez, mint a K-, Mg- vagy Ca-ionok. A Na ezért a talajból legkönnyebben kimosható bázikus kation, ezért a talajok Na-tartalma fokozatosan csökken az idő előrehaladtával, míg a K-tartalom majdnem állandó marad. A Na nagy része végülis eléri az óceánt, ahol a NaCl a legnagyobb mennyiségben előforduló só.

Arid régiók talajaiban a Na néha felhalmozódik, mert nincs kimosódás. Ez sós és szikes talajok keletkezéséhez vezet. A diszpergált kolloidok és a lúgos pH a szikes talajokban jelentősen akadályozza a növényi fejlődést.

Míg a nátrium a földkéreg számottevő részét teszi ki (2,63 %), a talajokban való jelenléte - igen kis mennyiségek kivételével - a száraz és félszáraz vidékekre korlátozódik. A nedves vidékek talajaiban nátrium-nitrát hosszú ideig tartó folytonos alkalmazása arra vezet, hogy számottevő mennyiségű nátrium jelenik meg kicserélhető formában. A nátrium azonban a fémek között a leglazábban visszatartottnak egyike, és könnyen elvész a kilúgozó vizekben.

Klór körforgalom

A klór a talajban majdnem teljes egészében klorid ion alakjában fordul elő. A Cl^- -ionok töltése azonos, mérete majdnem azonos az OH^- -ionokéval, ezért ásványi szerkezetekben a Cl^- helyettesíti az OH^- -ionokat.

A talajokban jelentős mennyiségű Cl^- kötődik szerves vegyületekhez. A Cl^- -ionok mindig e vegyületeknek a széléhez kapcsolódnak mert csak egy kovalens kötést képesek alkotni.

Kimutatták, hogy savanyú talajokban a kloridok stimulálják a mineralizációt és gátolják a nitrifikációt.

A fémkationok Cl^- -dal alkotott vegyületei igen jól oldódnak, ezért könnyen kimosódik a Cl^- a jól drénezett talajokból humid éghajlaton. Szárazabb körülmények között oldható sókat tartalmazó talajok oldatai sok kloridot tartalmaznak. Ezek a kloridok igen mozgékonyak a talajban: lefelé mozdulnak el csapadék hatására és felfelé, ha párolgás történik a talajfelszínről. A felfelé történő elmozdulás hozza létre a sós talajokat arid körülmények között. Az elpárolgó víz elegendő sót hagy vissza a talaj felszínén, a ezért száraz periódusokban fehér kéreg keletkezik.

A klórról mint növényi tápelemlről keveset tudunk. Kaliforniában tenyészedény kísérletben egy kaliforniai és egy nyugat-ausztráliai talajon kimutatták, hogy az ezeken a talajokon termesztett herén súlyos klórhiány fejlődött ki. A talajok 3-5 mg Cl^- /100 g klórt tartalmaztak. Szántóföldön termesztett burgonya klórhiányáról is beszámoltak a maine-i kutatók.

Számos vizsgálat kimutatta, hogy a kloridok könnyen kilúgzódnak a talajból. Általában nincs olyan vélemény, hogy a klórt adszorpciós folyamatok valamelyest is visszatartanák, bár virginiai kutatók kimutatták, hogy lehetséges a talaj agyagásványainak korlátozott mértékű Cl^- adszorpciója. A kloridokat sokkal gyorsabban lúgozza ki a víz a durva szövetű talajokból, mint a finom szövetűekből, főképpen mert a finom szövetű talajok nagyobb mennyiségű vizet tartanak vissza, a így egy adott mennyiségű csapadékból kevesebb szivárog el. Észak-karolinai kutatók több évvel ezelőtt azt tapasztalták, hogy mélyfekvésű területeken homokos talajokban a kloridok felhalmozódásra hajlamosak. A kilúgzás az ilyen területeken nem volt olyan kifejezett, mint a határos jól szellőző talajokban.

Bór körforgalom

A B a savanyú talajokban $\text{B}(\text{OH})_3$, az alkális talajokban $\text{B}(\text{OH})_4^-$ alakjában adszorbeálódik az agyagokon, a Fe- és Al-oxidok, illit, montmorillonit és kaolinit rácsainak a szélén. A legkisebb részecskéken adszorbeálódik **g-ként** a legtöbb B. A szilikátásványokon a pH emelkedésével nő az adszorpció, de ha a kicserélhető kationok közül a Ca Na-ra cserélődik, akkor csökken. A talajban különböző formákban lévő bórt azonosították: vízoldható B, szerves anyaghoz kötött B, agyagásványokban kötött B, boroszilikát. Oroszországban arid területek sós taljai sok B-t tartalmaznak, ami gyakran toxikus a növényeknek és állatoknak. Az USA nyugati részén öntözött talajokban fordul elő B-toxicitás. Humid területeken a B kimosódik: a kimosódás és a növényekkel elvitt bór együtt fokozatosan kimeríti a talajok bórkészletét és bórtrágyázást tesz szükségessé. A legkisebb B-koncentrációkat savanyú, kilúgzott talajokban, durvaszemcsés homoktalajokban és szerves talajokban mérték. Meszezés a savanyú talajban lévő B felvehetőségét csökkentheti.

A bór a legtöbb talajban rendkívül kis mennyiségben fordul elő, általában 20-tól 200 mg/1000 g koncentráció-határok között.

A bór rendszeren nem fordul elő mérgező mennyiségben a legtöbb szántóföldi talajban, ha csak nem adják túl nagy mennyiségben a kereskedelmi trágyákban.

A felvehető talaj-bór többsége a szerves anyaghoz van kötve a így az elég erősen visszatartja. Ha a szerves-anyag lebomlik, a bór felszabadul, egy részét felveszik a növények, egy része pedig kimosódik. Némi bórt megköt az agyag is, és a nedves vidékek finom szövetű talajaiban általában kevesebb belőle a veszteség, mint a durva szövetű talajokban.

A bórhiányt a talajokban a túlságos kilúgozás (főképpen a homokos talajokban), a túlmeszezés és a szélsőségesen száraz időjárás okozza. A tünetek megelőzhetők fejtrágyaként a növények vetése előtt alkalmazott 10—50 kg/ha bórax-szal; a mennyiség a természetett növénytől és a talajtól függ. Nagyon óvakodjunk ennek az elemnek a túladagolásától, minthogy sok kultúrnövénynek éppúgy árt a túl sok bór, mint a bórhiány.

Kobalt körforgalom

A kobaltról nem mutatták ki határozottan, hogy szükséges a magasabbrendű növények számára, bár több közlemény beszámolt a nem-pillangós növényeknek erre az elemre való reagálásáról. A kobalt azonban szükséges a rizóbiumok számára az elemi nitrogén megkötéséhez.

A talajok összes kobalttartalma változatos, de általában kicsi. Egyes indiai adatok szerint a vizsgált talajok kobalttartalma 4-78 mg/1000 g határértékek között volt. Kétségtelenül vannak talajok, amelyekben ennél kevesebb, illetve több a kobalt. A felvehető kobalt szintje még alacsonyabb, 1000 g talajban néhány század mg-tól talán 2-3 mg-ig terjed.

Talajokban - az anyagözettől függően - 1-40 mg, leggyakrabban 5-15 mg Co/kg lehet. A Co Fe- és Mn-ben gazdag szilikátokhoz kötődik, valamint Fe- és Mn-oxidokkal asszociált állapotban található. Az oxidok felületén adszorbeálva és az oxidok belsejében bezárva fordulhat elő, de kapcsolódhat az oxidrácsához is. Különösen a Mn-oxidok lehetnek Co-akkumulátorok. Terheletlen talajban, a Mn-oxidokban 3400 mg Co/kg-ot is mértek.

A pH 6 fölött az oxidok Co-adszorpciója igen nagy. A pH csökkenésével csökken az adszorpció mértéke is, és a Co oldhatósága és felvehetősége nő.

pH 5 alatt a Co^{2+} -ionok dominálnak a talajoldatban. A pH emelkedésével nő az oldható szerves anyagok által komplexkötésbe vitt Co aránya, és pH 6 fölött eléri a 90 %-ot.

A talaj-kobalt felvehetőségét több tényező befolyásolja. Kimutatták, hogy ha a talaj humusztartalmát 3,40 %-ról 16,9 %-ra növelték, csökkent a bükköny és a zab kobalt-tartalma. Indiai kutatók azonban nem tudtak összefüggést kimutatni a talaj-szervesanyag és a felvehető kobalt között.

Lengyel kutatók meghatározták, hogy az agyag jellege kifejezett hatással van a kobalt oldatokból való adszorpciójára. Az adszorpció sorrendje- a következő volt: muszkovit > hematit > bentonit = kaolin. A Cornell Egyetem kutatói hasonló eredményeket kaptak, amely azt mutatja, hogy a táguló kristályrácsú anyagoknak nagyobb a kobaltadszorpció kapacitásuk, mint a nem táguló kaolinitnak.

Azt találták, hogy a talaj pH-jának emelkedése csökkenti a kobalt felvehetőségét. Kobaltot jelenleg nem kevernek a műtrágyákba, hanem közvetlenül a kobalthiányban szenvedő állatoknak nyújtják.

A növények olyan kis mennyiségben igénylik, hogy műtrágyaként való alkalmazása nehéz a hatóanyag kis mennyisége folytán. A műtrágya-gyártás technológiájának fejlődésével azonban esetleg majd beiktatható lesz a kobalt a jövő műtrágyái közé.

Molibdén körforgalom

A Mo a talajoldatban molibdát (MoO_4^{2-})-ion alakjában fordul elő. Igen kis mennyiségben van jelen a talajban, de a növények is csak igen kis mennyiségben igénylik.

A molibdát ionnak igen sok, a foszfát-ionéhoz hasonló reakciója van. Erősen adszorbeálódik Fe- és Al-oxihidroxidokon. A molibdén a lúgos tartományban az oldhatóbb, mivel itt a hidroxil-ionok versengenek a molibdát-anionokkal az adszorpcióért. A Mo oldhatósága kb 10-szeresére nő, ha a pH egy egységgel emelkedik pH 7 fölött. Savanyúbb talajokban az oldhatóság egységnyi pH-emelkedés esetén 100-szorosára nő.

A molibdén rendkívül kis mennyiségben van jelen a földkéregben és a talajokban; a növények is nagyon kis mennyiségben igénylik, Becslések szerint a litoszféra átlagosan 0,23

mg% molibdént tartalmaz; a talajok átlagos tartalma kb. 0,20 mg%.

Túl nagy molibdén mennyiségek mérgezők lehetnek, különösen a legelő állatok számára. A marhák és juhok túl sok molibddénnel szembeni érzékenysége miatt gondot kell fordítani arra, hogy ne lépjük túl a molibdén trágyából ajánlott adagokat.

Cink körforgalom

A litoszféra cinktartalmát 8 mg%-ra becsülik. A talajok összes cinktartalma l-től 30 mg%-ig terjed. A cinkhiány eléggé elterjedt az Egyesült Államokban mindenfelé és több kultúrnövényen megállapították.

A cink felvehetőségét több talaj-tényező szabályozza: a pH, a foszforszint, a szervesanyag-tartalom és adszorpciója az agyagásványok által.

Számos vizsgálat kimutatta, hogy a cink általában felvehetőbb a növények számára a savanyú, mint a lúgos talajokban. Cinkhiány semmi esetre sem fordul elő minden lúgos talajon, de a növények talajelemzési módszerrel mért cinkfelvétele megmutatta, hogy felvehetősége a talajsavanyúság függvénye.

Nagy foszfát-tartalmú talajokon gyakran megfigyeltek cinkhiányt. Floridában a citrusfélék cinkhiánya a talaj nagy foszfát-tartalmával volt kapcsolatban. Tennessee-ben a cinkhiány gyakori az állam központi részén egyes foszfátokban gazdag talajokon termesztett kukoricán. Más vizsgálatokban a babnövények cinktartalma 20-30 %-kal, a kukoricáé pedig 30-50 %-kal csökkent 800 kg/ha P_2O_5 adagolásakor.

A foszfát- okozta cinkhiány természete nem ismeretes. Általában úgy vélik, hogy egyszerűen a cinkfoszfát kicsapódásával nem magyarázható ez a jelenség, habár a cink oldhatósága csökken nagy foszfát-ion koncentráció esetén.

Cinkhiányt gyakran megfigyeltek meszes talajokon és a savanyú talajok meszezése is cinkhiányos növények keletkezésére vezetett. Több vizsgálat eredményei megmutatták, hogy a cinket adszorbeálja a kalcium- és magnézium-karbonát.

Szelén körforgalom

Talajok általában 0,02-2,0 mg/kg Se-t tartalmaznak, közép és észak-európai talajok kevesebbet, mint 1 mg/kg-ot. A Se- a Cl-, Br- és J-hoz hasonlóan - a tenger felől a levegőn keresztül kerül a talajokba. A Se különböző oxidációs fokú lehet: +6 (szelenát: SeO_4^{2-}), +4 (szelenit: SeO_3^{2-}), 0 (elemi szelén), és -2 (H_2Se). Erősen oxidáló körülmények között, ami arid és szemi-arid területek humuszban szegény száraz talajaira jellemző, a Se főként szelenát (SeO_4^{2-}) alakban van. Mérsékelt oxidáló körülmények között, ami a humid területek humuszos talajszintjeire jellemző, a szelenit (SeO_3^{2-} , $HSeO^-$) uralkodik. A talaj szilárd fázisa a szelenátokat csak kevéssé adszorbeálja és szulfátok hatására könnyen deszorbeálódnak. A szelenitek ezzel szemben sokkal erősebben adszorbeálódnak, és szulfátok vagy kloridok alig képesek deszorbeálni őket, viszont foszfátok igen nagymértékben ki tudják a szeleniteket szorítani az adszorpció helyeikről. A szelenit-adszorpcióban Fe- és Al-oxidok és szerves anyagok játszanak szerepet.

Ezt az elemet nem sorolták a nélkülözhetetlen mikroelemek közé, de körülhatárolt területeken a világon mindenfelé fontos tényező a növénytermelésben. Egyes területeken a talajok olyan gazdagok szelénben, hogy az megmérgezi a legelő állatokat.

Újabban több figyelmet fordítanak a szelénre bizonyos területeken fellépő hiánya miatt. Megállapították, hogy a szelén nélkülözhetetlen elem a magasabbrendű állatok számára. Azt eddig még nem tapasztalták, hogy a növények számára is nélkülözhetetlen volna. A szelénhiány a magasabbrendű állatokban az „izom-disztrófia” vagy „fehér-izom-betegség” néven ismert betegség alakjában nyilvánul meg. Juhokon és szarvasmarhákon észlelt fehér izombetegség eseteiről számoltak be az Egyesült Államokban, Új-Zélandban és Ausztráliában. A szelén-mérgezés veszélye miatt kerütek, hogy az ilyen talajokba szelén

jusson a műtrágyákon keresztül. Az érintett állatoknak orálisan vagy szubkután injekciók útján adtak megfelelő mennyiségű szelénsót.

Vízkészlet

A Földön ma meglévő vízkészletet két keletkezési módra vezethetjük vissza:

A klasszikus vízkeletkezési elmélet szerint a Víz keletkezése a Föld csillagkora végén kezdődött akár gáz, akár szilárd anyagból való keletkezést fogadunk el. Így a Föld hidroszférája mintegy 1000 millió éve létezik. Az eredetileg izzón folyó halmazállapotú Föld lassú kihűlésével a felszínen szilárd kéreg kezdett kialakulni, és lassan vastagodni, amelyet a belső, izzón folyó anyag és gázok - főleg a hidrogén, nitrogén, a vízgőz és szén-dioxid - még igen gyakran áttörtek. A felszínre törő gázok részben felhatoltak a mai légkör legmagasabban levő szintjéig, és a vízgőz felhőkké tömörült. A hőmérséklet a felszínen lassanként 100 °C alá csökkent. Ekkor a vízgőz nagy része kondenzálódott, s cseppfolyós alakban lehullt a Föld felszínére. A mélyedésekben összegyűlt az óceán vize, kialakultak a folyók és tavak. A kicsapódott teljes vízmennyiség 1 304 550106 km³ értékűnek számítható.

A Nap anyagi sugárzásában, elsősorban elektronok és hidrogénatommagok tömege szóródik szét a térben. A Nap ilyen módon a „szoláris szélben” napi 24·10⁹ kg hidrogént veszít. A szoláris szélben áramló anyag kis része eljut a Föld közelébe is, ahol azt a földi mágneses tér magához láncolja, és idővel a légkör oxigéndús ionoszférájába kerül.

A Napból érkező hidrogén a földi légkör oxigénjével vízzé egyesülhet. Ez a vízpára azután felhővé alakul, és csapadék formájában jut le a Földre. Számítása szerint ezen az úton naponta 1,2·10³ kg vízzel gyarapszik a Föld vízkészlete, ez 4,5 milliárd év alatt 2·10³ km³ vizet jelent. A víz ilyen szoláris keletkezését alátámasztja, hogy a Föld felett kb. 11 km-ig annyi vízpára van a levegőben, hogy felhősödési zóna mutatható ki. Feljebb nincs vízpára, 60-66 km fölött azonban ismét van egy felhősödési zóna, amelybe aligha juthat fel a Földről a vízpára.

A földi víz keletkezésnek ez a módja a teljes vízkészletnek csak néhány ezreléke. Ezt a két vízfajtát amely tehát kezdetektől részt vesz a légtéri – felszíni - felszín alatti vízkörforgásban **vadózus víznek** nevezzük. A vadózus víz jelenti a földi vízkészlet gyakorlatilag teljes mennyiségét.

A Föld egységes vízkészlete a felmérések szerint zömében az óceánokban jelenik meg.

A tengerek és óceánok térfogata 1305·10⁶ km³. A sós vizű tavak és beltengerek 0,1·10⁶ km³ térfogatúak, s a Földön levő összes víztömeg 97,2%-át adják. A Földön az édesvíz (általában a 600 mg/l-nél kisebb összes szilárd maradékú víz) a teljes víztömegnek mindössze 2,8%-a. Ebből a légkörben van 12700 km³ (0,001%). A többi a szárazföldön található édesvíz. Közülük 12 300 km³ a folyók medrében levő víz - átlagos - térfogata, 125 000 km³ az édesvízű tavak vizének térfogata, 28,5·10⁶ km³ a Föld vízkészletének 0,02%-a. A többi a szárazföldeken a felszín alatt van. A talajvízben, rétegvízben és karsztvízben található összesen 7,88·10⁶ km³ víz, vagyis a Föld vízkészletének 6 milliomod %-a a Föld édesvíz készletének 2%-a. Mindössze ez a kis víztömeg az, amivel a hidrogeológia foglalkozik. Érthető tehát, hogy nem választható szét ez a víztömeg a Föld egész vízkészletétől, hiszen az jelentősen hat rá. A felszín alatti vízben mintegy 5·10⁴ km³ különböző gáz van elnyelve, illetve buborékok

formájában jelen.

Fosszilis víznek nevezzük azt a vizet, amely a rétegekbe azok leülepedésekor mint porúsvíz került, s ott maradt helyben. Szorosabb értelemben csak a kőolaj kísérő vizét nevezzük fosszilis víznek, a kőolaj keletkezésénél lejátszódó szapropelel iszap fosszilizációja alapján. Tágabb értelemben azonban minden olyan vizet fosszilis víznek nevezünk, amely lényegében a kőzet keletkezésekor, azzal egy időben került porusaiba, s amely ma is ott van.

Juvenilis víz

A Föld hűlése és tágulása révén keletkező víz

A felszín alatti víznek van egy másik keletkezési módja amikor a kőzetnyomás, hőmérséklet, vagy az adott mélységben lévő kőzettömeg hőmérséklete a kritikus hőmérséklet (374°C) alá csökken.

A juvenilis víz létéhez néhány szót kell szólnunk a Földről.

A Föld kialakulása során övezetessé vált. A földrengéshullámok sebességének vizsgálatánál a felszín alatt különböző mélységekben viszonylag gyors sűrűségváltozás, jól kimutatható törésselületek jelentkeznek. A földrengéshullámok alapján megvont határfelületek a következők:

- 15 km mélységben CONRAD-féle törésselület
- 30 km mélységben MOHOROVICIC-féle törésselület
- 410 km mélységben BYERLY-féle törésselület
- 980 km mélységben REPETTI-féle törésselület
- 2900 km mélységben GUTENBERG—WIECHERT-féle törésselület
- 4980—5120 km között LEHMANN-féle öv.

A Mohorovicic -féle törésselület a **kéreg** alsó határa. A Földnek közte és a Gutenberg-Wiechert-féle törésselületek közötti része a **földköpeny**, amit a Repetti-féle törésselület egy külső és egy belső köpenyre oszt. A Gutenberg-Wiechert-féle határfelületen belül van a **földmag**, amit a Lehmann-féle öv oszt ketté: **maghéjra** és magbelsőre.

Bármely földkeletkezési elméletet vesszük is alapul, a nyomás- és hőmérsékleti viszonyok alapján a Föld magjában és a belső köpenyben még a víz alkotóelemei sincsenek jelen. A külső köpenyben — azaz a Repetti-féle törésselület felett már megjelennek a víz alkotóelemei. A víz tényleges jelenlétét azonban a csak a Conrad-féle törésselület felett vehetjük biztosnak.

A juvenilis víz részben a Föld belsejében - általában nem víz formájában - maradt vízkomponensekből származik, amely valamilyen oknál fogva a felszín felé emelkedik és vízzé lesz. Általában ilyen víz a Föld hűlése és kérgének vastagságnövekedése folytán, valamint a Föld tágulása következtében alakul ki és jut a kéreg legmélyebb részeibe, majd onnan fokozatosan a felszín felé.

A klasszikus elmélet szerint lényegében ilyen módon keletkezett a Föld jelenleg vadózusnak nevezett víztömege is a csillagkor és az őskor határán.

A szoláris vízkeletkezési elmélet szerint a Napból kapott hidrogénatomokból és a földi légkör oxigénjéből keletkező víz egyes vélemények szerint tekinthető juvenilis

víznek is.

A Földön levő vízkészlet a geológiai korok alatt növekszik. Ez azonban nem hat ki a gyakorlati vízkészlet meghatározására, amely néhány évtizedre előre ad útmutatást. Ez alatt a Föld vízkészlete állandónak vehető.

Az alapvíz szerkezete és tulajdonságai

A természetben előforduló víz tulajdonképpen vegyületek keveréke. Alapanyaga a kémiai víz, színtelen, vastag rétegben kékes színű, íztelen, szagtalan folyadék, ami két hidrogén-kationból (H^+) és egy oxigén-anionból (O^{2-}) áll. A kationok és az anion között kovalens kötés alakul ki, s ennek megfelelően a hidrogén-kationok behúzódnak az oxigén-anion elektronhéjába, de a molekulában levő atomok elektronelvonó képessége nem olyan nagy, hogy egy másik atom elektronját megtölthesse. A szoros kötés eredménye a vízmolekula kis sugara (1,35 nm) az oxigénhez viszonyítva. Az erős kovalens kötés következménye a viszonylag nagy forrás- és olvadáspont, a nagy párolgási hő ($2257 \text{ J/g} = 45 \text{ J/mol}$) és olvadási hő ($332,4 \text{ J/g} = 5,99 \text{ J/mol}$), valamint a nagy fajhő ($4,187 \text{ J/g}$). A víz molekulásúlya 18,016, kritikus hőmérséklete $374,1 \text{ }^\circ\text{C}$, kritikus nyomása 218,5 bar.

A jég kristályrácsának szerkezetében minden oxigén-atomot tetraédes elrendezésben négy másik oxigénatom vesz körül. A távolság az oxigénatomok között 2,76 nm. Az oxigénatomok között hidrogénatomok vannak, amelyek mindkét oxigénhez kapcsolódnak, az egyikhez gyengébben, a másikhoz erősebben, s így az egyikről 1 nm, a másiktól 1,76 nm távolságra vannak. A jég olvadásakor sem tűnik el teljesen ez a rendezettség, hanem alacsonyabb hőfokon a cseppfolyós vízben is észlelhetők olyan elrendeződések, amelyeknél egy vízmolekulát tetraédes elrendezésben négy másik vízmolekula vesz körül, azzal a különbséggel, hogy az oxigénatomok közti távolság 2,9 nm. A rendezettség azonban csak kevés molekulára terjed ki. A molekulák rendezettségét a hőmozgás egyes helyeken megsemmisíti, más helyeken a vonzóerő hatására más rendezettség következik be. Stewart a folyadékoknak ezt a rendezett állapotát cibotaktikus állapotnak nevezte el.

A folyékony vízben a fenti triniditszerű elrendeződés mellett melegebb vízben a sűrűbb, kvarcszerű elrendeződés is előfordul. Szobahőmérsékleten már a kvarcszerű elrendeződés az uralkodó. Ez okozza az olvadáskori térfogatcsökkenést. Víz esetében nem lehet a vízmolekulák meghatározott asszociációjáról beszélni, mert a kvarcszerű elrendeződés állandóan elbomlik, és újra kialakul.

A cseppfolyós vízben a vízmolekulák laza hidrogénkötéssel összekapcsolt, szakadatlanul változó csoportokat alkotnak, amelyek molekulái folytonosan kicserélődnek egymással. A folyékony vízben a szabad vízmolekulák és kvarcszerűen elrendeződött vízmolekulák között állandóan mozgó (dinamikus) egyensúly van. A forrás-pont felé közeledve a szabad vízmolekulák mennyisége növekszik, és teljes rendezetlenség áll be. E szerkezet magyarázza a vízmolekulák dipólus jellegét, illetve a víz nagy dielektromos állandóját, valamint a sűrűség rendellenességét és a hidratálás jelentőségét. A vízmolekula szerkezete közel gömbszimmetrikus, azonban erősen poláros jellegű. A két O-H-kötés 104,5 %-os szöveget zár be egymással. A víz állandó vegyület, csupán $200 \text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőmérsékleten bomlik jelentékenyebben.

A víz előfordulása a Földön

A Föld teljes vízkészletét 2 milliárd km³-re becsülik, ami a Föld teljes tömegének kerekén 1%-a. Ennek a vízkészletnek jelentős hányada a szilárd kéregben kémiaiilag, kisebb hányada az élő szervezetekben biológiailag kötött állapotban van. A kémiaiilag és biológiailag kötött vizek nélkül 1,35-1,40 milliárd km³-re becsült vízkészlet legnagyobb részét, több mint 97%-át az **óceánok** és tengerek teszik ki. Mintegy 2% jut a **sarki jégben** és a **gleccserekben** lefagyott vizekre, s összesen kevesebb, mint 1% a szárazföld egyéb, igen változatos formában megjelenő vizeire, valamint az atmoszférában **légnedvesség** formájában megtalálható vizekre. A szárazföld vizeit **felszíni és felszín alatti vizekre** osztják, ez utóbbin belül sok esetben kiemelten is megkülönböztetik a talajnedvességet. A Föld vízkészletének vízfajták szerinti megoszlását Vernadskij nyomán az alábbi táblázat mutatja. A teljes vízkészletnek csupán 0,03%-a a ténylegesen hasznosítható, hozzáférhető édesvízkészlet.

Vízfajták	Víz mennyiség	
	ezer km ³	%
Óceánok	1 338 000	96,40
Sarki jég, gleccserek	26 364	1,90
Szárazföld vizei		
- felszíni vizek	190	0,011
- felszín alatti vizek	23 400	1,69
- talajnedvesség	16	0,001
Légköri vizek	13	0,001

A felszín alatti vizek a szilárd földkéreg különböző méretű pórusaiban, hézagaiban repedéseiben jelen lévő vizek. A szilárd réteg legfelső, a talajt is magában foglaló rétegében a szilárd fázist alkotó elemi szemcsék és aggregátumok közti pórusokat részben víz, részben levegő foglalja el. Ennek a háromfázisú rétegnek (zónának) a vizeit, szűkebb értelemben csupán a gravitációs erővel szemben visszatartott vizeit, nevezik talajnedvességnek. A háromfázisú zóna alatt az éghajlattól és a térszín domborzati, talajtani és növényzeti adottságaitól függően térségenként eltérő mélységben a szilárd kéreg pórusai telítettek. Ez a felszín alatti vizek kétfázisú zónája.

A háromfázisú zónában a talaj pórusaiban lévő vizekre alapvetően háromféle erő hat: a gravitációs, a kapilláris és a különböző szorpciós (adhéziós) erők. A háromféle erő eredő hatásának függvényében a talajnedvességben belül a következő víztípusokat különböztetik meg.

A talajszemcsékhez közvetlenül, s ezért nagy erővel tapadó vízburok a higroszkopikus víz. A talajszemcséktől távolodva csökken a felületi megkötő erő, ezért a higroszkopikus vizet övező hártavíz, valamint a higroszkopikus vizek közötti teret kitöltő póruszögletvizek lazábban, kisebb erővel kötődnek a talaj szemcsékhez. A talajszemcsék közötti, a talajszemcsékhez kötött vizek által leszűkített pórusterekben a pórusméret nagyságától függően a kapilláris vagy a szabad gravitációs víz található. A kapilláris pórusokban a kapilláris erők képesek a talajba szivárgó vizeket a gravitációs erő ellenében visszatartani (függő kapilláris vizek,) vagy a talajvízből felemelni. A talajvíz kapilláris megemelkedése következtében a talajvíz fölött kialakul a kapilláris víz övezete, amely esetenként összeérhet a függő kapilláris vizekkel.

A földkéreg kétfázisú zónájában általában - a szilárd kéreg alkotó kőzet változó

tulajdonságaival összefüggően - mélység szerint a **vízvezető** és **vízzáró rétegek** változása figyelhető meg. A felszíntől számított első vízzáró réteg fölötti vízvezető rétegek pórustereit teljes egészében kitöltő vizeket megállapodásszerűen **talajvíznek**, míg az első vízzáró réteg alatti, a pórustereket ugyancsak teljes egészében kitöltő vizeket **rétegvíznek** nevezik. A felszínközeli talajvizek és a mélyebben fekvő rétegvizek közötti átmenet esetenként nehezen különíthető el.

A **talajvizek** felszínén a légköri nyomás érvényesül. A rétegvizek, amennyiben teljes egészében kitöltik a két vízzáró réteg közötti teret, gyakran a légkört meghaladó nyomás alatt állnak. Az ilyen, ún. feszített tükrű rétegbe mélyített furatokban a víz a vízvezető rétegeknél magasabban, esetenként a felszín fölé emelkedve, jelenik meg (artézi vizek). A rétegvíz hőmérséklete általában magasabb, mint a felszínhez közeli vizeké. Ha a hőmérséklete meghaladja a 37 °C-ot, akkor hévízről van szó. Az olyan vizeket, amelyek sótartalma meghaladja az 1 g/l-t, ásványvíznek nevezik.

A mészkő és dolomit kőzetek viszonylag nagyméretű hasadékaiban, repedéseiben, járataiban található víz a **karsztvíz**.

A természetes körülmények között felszínre bukkanó felszín alatti vizek a **források**, amelyek állandó vagy időszakos források lehetnek.

A hidrológiai körfolyamat

A Földünkön igen változatos formában megjelenő vizek látszólagos elkülönültségük ellenére egymással szoros összefüggésben vannak. A víz -, amelyet eltérően szinte minden más természeti erőforrástól, nagyfokú mozgékonyság is jellemez különböző folyamatok révén átléphet egyik megjelenési formájából valamely más megjelenési formájába. A víz valamely megjelenési formájából kiinduló és ezen formájába visszatérő, a víz halmazállapotának változásával együtt járó mozgássorozatát a víz körforgásának, hidrológiai körfolyamatnak nevezik. A vízkörforgás lényegesebb vonásait az 1. ábra szemlélteti.

A felhőből kihulló csapadék egy része már útközben elpárolog és nem éri el a felszínt. A felszínt elérő csapadék egy részét a növényzet felfogja (intercepció) majd az így felfogott csapadék visszapárolog a légterbe. Ugyancsak elpárologhat a felszínt elérő, a terep mélyedéseiben ideiglenesen tározódó csapadék is. Vízáteresztő talajokon - ha a talaj víznyelése meghaladja a csapadék intenzitását, továbbá a talaj nem telített - megindul a csapadék beszivárgása. A talajba szivárgó csapadék egy része a talajszemcsékhez tapadva vagy a talajszemcsék közti pórusokat kitöltve, a felszín közelében (a fedőrétegben) marad talajnedvesség formájában, majd vagy közvetlenül a talajból (evaporáció), vagy a növények testén át (transzspiráció) elpárolog és visszatér a légterbe. Hosszan tartó esőzéseket vagy hóolvadást követően a beszivárgó vizek nagyobb mélységekig, egészen a talajvizekig, leszivároghatnak. A talajvízig leszivárgó víz egy része - többnyire a kapilláris emelkedés közvetítésével - visszapárolog a légterbe, más része ismételen felszínre bukkanhat források formájában vagy a vízfolyásokba, állóvizekbe kiszivárgó talajvíz részeként. A csapadéknak a föld felszínéig eljutó, de a továbbiakban a felszín alá be nem szivárgó és el nem párologó hányada a felszín esését követve a terepen mozogva és összegyülekezve jut el a vízhalózatba, majd azok közvetítésével a tengerekbe, óceánokba, esetenként a lefolyástalan tavakba, ahonnan egyetlen úton, a párologás révén távozhat a légterbe.

A víz körforgása a legkülönbözőbb irányú és sebességű vízmozgások és folytonos halmazállapot-változások bonyolult szövevénye, ami összeköti a Föld valamennyi

szférájában (atmoszféra, litoszféra, bioszféra, technoszféra) igen változatos formában megjelenő vizeket és alkotja az egységes és zárt hidroszférát. A víz körforgása révén kapcsolatot teremt a Föld valamennyi szférája között, ezáltal nemcsak elviselője, de alapvető közvetítője is az egyes szférákban végbemenő változások hatásainak is. A víz maga is szállító közeg, mozgása révén jelentős anyagtranszportot is megvalósít, ennél fogva a vízkörforgás szorosan kapcsolódik a természetben lejátszódó és az emberi beavatkozások által gyakorta és jelentősen módosított anyagkörforgáshoz is.

A víz állandó körforgásából adódik, hogy a víz megújuló erőforrás, ezért adott helyen és adott formában megjelenő víz idővel telj es egészében kicserélődik. A kicserélődés, a teljes megújulás sebessége vízfajtánként igen eltérő. A Föld egészét tekintve leggyorsabban a légtér vizei cserélődnek ki, amihez elegendő 8 nap. A vízfolyások vizei 12 nap alatt újulnak meg, de a tavak vízcseréje 17 évet is igénybe vesz. A talajnedvesség átlagosan mintegy 1 év alatt újul meg, a felszín alatti vizek csupán 1400 év alatt. Még hosszabb ideig tart az óceánok és tengerek vizének kicserélődése: 2500 évig. Természetesen adott vízfolyás vagy tó vízcseréjének sebessége a Földet átfogóan jellemző átlagoktól jelentősen eltérhet. Hazai tavaink közül pl. a Balaton vizének a cseréjéhez átlagosan elegendő 2 év.

A vízkörforgás örökös fenntartásában a nehézségi erő, a Naptól érkező hőenergia, valamint a felszín alatti vízmozgások alakításában fontos szerephez jutó kapilláris a meghatározó. A nehézségi erő a csapadék, a felszíni és a felszín alatti vízmozgás és a beszivárgás alakításában működik közre. A hőenergia alapvető tényező a párolgás fenntartásában.

A víz mozgásformái és halmazállapot-változásai, illetve a mozgásokat fenntartó erők kapcsolatából különösen lényeges a hőenergia és a párolgás kapcsolata. A felszín hőmérséklete - leegyszerűsítve és sokévi átlagban - a párolgásra fordított hő és a légtér felé irányuló konvektív hőszállítás között oszlik meg. Másfelől - ugyancsak egyszerűsített formában - a felszín egy elhatárolt részére hulló csapadék az adott területről vagy párolgással vagy lefolyás útján távozik. A párolgás tehát mind a hőforgalom, mind a vízforgalom összetevője, s mint ilyen egyetlen, azaz végső soron a párolgás révén a vízkörforgás és az energia-körforgás is kapcsolódik egymáshoz.

A Föld globális vízforgalmát sokévi átlagban, Budüko, 1984 nyomán a következők jellemzik. Az óceánok és a tengerek felszínéről elpárolgó mintegy 505 ezer km³ víz nagyobbik része, mintegy 91%-a visszahull az óceánokra és a tengerekre, s csupán 47 ezer km³-t kitevő, alig 10%-nyi része jut el pára formájában a szárazföldek fölé. Ennek pótlására a szárazföldek ugyanilyen nagyságú vízmennyiséget szállítanak az óceánokba és a tengerekbe. A szárazföldek fölé érkező 47 ezer km³ vízmennyiség a szárazföldi csapadék sokévi átlagban 110 ezer km³-re becsült értékének kisebbik hányadát jelenti. A szárazföldre hulló csapadék nagyobbik része, mintegy 57%-a a szárazföld felszínének párolgásából származik. A globális vízforgalmat tekintve 9 ezer km³-re becsülhető a szárazföldek lefolyástalan - az óceánokkal és a tengerekkel kapcsolatban nem lévő - területeinek vízforgalma.

A felszín alatti vizeket kémiaiilag három csoportba sorolja:

- egyszerű víz,
- ásványvíz,
- gyógyvíz.

Az **egyszerű víz** minőségi elosztására elfogadott osztályozás nincs. Szokásos a víz legfőbb alkotóinak intervallumai szerint és a felhasználási cél szerint osztályozni;

például ivásra alkalmas, ivásra csak csíráatlanítás vagy valamely kémiai alkotójának részbeni kivonása után alkalmas stb., esetleg öntözésre alkalmas, nem alkalmas, hűtővíznek közvetlenül alkalmas, lágyítva alkalmas, alkalmatlan stb.

Megfelelőbb a felhasználási cél ismeretében a kiválasztott néhány alkotóelem mennyiségi meghatározása, illetve azok alapján a hideg víz kémiai besorolása:

egyszerű alkalikus,
 egyszerű kalcium-hidrogén-karbonátos,
 egyszerű magnézium-hidrogén-karbonátos,
 egyszerű konyhasós, egyszerű szulfátos,
 egyszerű kevert víz csoportba.

A vizek egyes különleges fajtáját **ásványvíznek** nevezzük. Az ásványvíz a hőmérsékletétől függetlenül az a természetben előforduló víz, mely több mint 1000 mg/l oldott szilárd alkotórészt vagy egyes, ritkán előforduló, de biológiailag aktív elemekből bizonyos mennyiséget tartalmaz. Kivétel az a mésztartalmú forrás és bányavíz, amelynek szilárd anyag tartalma legnagyobb részét kalciumból és karbonátból áll. Ha 1 liter víz összetevői az alább megadott értékeknek csak egyikét is eléri vagy meghaladják, akkor ásványvízről beszélünk:

„oldott szilárd anyag	1000 mg
szabad (CO ₂)	250 mg
lithiumion (Li ⁺)	1 mg
stronciumion (Sr ²⁺)	10 mg
báriumion Ba ²⁺	5 mg
vasion Fe ²⁺	10 mg
mangánion Mn ²⁺	10 mg
bromidion Br ⁻	5 mg
jódidion J ⁻	1 mg
fluoridion F ⁻	2 mg
hidroarzenátion HASO ₄ ⁻	1,3mg
hidrofoszfátion HPO ₄ ⁻	1 mg
szulfidion S ²⁻	1 mg
metabórsav HBO ₂	5 mg
metakovasav H ₂ SiO ₃	50mg
rádium emanáció, radon	291 Eman ²⁺

Az ásványvizek osztályozása HINTZ és GRÜNHUT beosztása szerint:

1. egyszerű hideg víz: hőfoka alacsonyabb, mint 20 °C, oldott anyag tartalma kevesebb, mint 1000 mg/l,
2. egyszerű meleg víz: hőfoka magasabb 20 °C-nál (nálunk 25 °C-nál),
3. egyszerű savanyúvizek: az összes szilárd alkotórész kevesebb, de a szabad szén-dioxid több 1000 mg/l-nél,
4. szerves földes savanyúvizek: az összes szilárd alkotórész, főleg kalcium, magnézium, a hidrogén-karbonátok és a szabad szén-dioxid is meghaladja az 1000 mg/l-t,
5. alkalikus savanyúvizek: összes szilárd alkotórészek (hidrogén-karbonátok és alkáli-ionok), valamint a szabad szén-dioxid is meghaladja az 1000 mg/l-t, alkális források: Ugyanaz, mint fenti, de szabad szén-dioxid nincs (1000 mg/l),
6. konyhasós források: több mint 1000 mg/l nátrium- és kloridionból álló összes

szilárd alkatrész van bennük,

7. keserű források: a több mint 1000 mg/l összes szilárd alkatrészben a szulfátok uralkodnak. A szulfátionok az ásványvíznek olyan sajátos jelleget kölcsönöznek, hogy nemcsak fajlagos mennyiségét vesszük figyelembe, hanem az olyan ásványvizeket, amelyek alkalikus karakter nélkül szulfátionokat jelentékeny mennyiségben tartalmaznak, keserűvíznek tekintünk,
8. vasas források: a vasion több, mint 10 mg/l,
9. a kénes források: hidrogén-szulfidionokat, amellet esetleg szabad kén-hidrogént is tartalmaznak. A sok szabad szénsavat tartalmazó szénsavas vizek: a csevicek.

Az ásványvizek oldott anyagai egyrészt közvetlenül a víz által átjárt kőzetből oldódnak ki (kősó, mészkő, gipsz), a kőzetekben végbemenő kémiai folyamatok eredményeként keletkeznek, mint a keserűvizek a piritbomlás eredményeként, vagy vulkáni utóhatások juttatják az oldott anyagot a vízbe. Hazai ásványvizeink között például a budapesti fürdők vize az egyszerű földes, meszes vizek közé tartozik, a parádi víz csevice, a sóstói víz alkalikus víz, a jászkarajenői, lágymányosi, budaörsi talajvizek egy része keserűvíz.

<2,0 nkf	igen lágy víz,
2,1—5,0 nkf	lággy víz
5,1—15,0 nkf	kissé kemény víz,
15,1—30,0 nkf	kemény víz
>30 nkf	nagyon kemény víz

Ha a források vizének hőmérséklete, nyomása, szén-dioxid mennyisége csökken vagy levegővel érintkezik – oxidál a vízben oldott vegyi anyagok egy része kiválik. Ez a kiválás kisebb részben a forrás felszínre bukkanásakor, illetve karsztforrásoknál a nagyobb barlangjáratokba jutásakor következik be. Hideg forrásokból leghamarabb a vasvegyületek, majd a kalcium-karbonát válik ki. A vízben oldott vashidrogén-karbonát igen könnyen bomlik, és a levegő oxigénjével érintkezve szén-dioxidot leadva vas-hidroxiddá alakul. Ez sárgás, barnás, vöröses csapadék alakjában válik ki a vizekből.

Szén-dioxid veszteségre vezethető vissza a hideg és langyos vízből a kalcium-karbonát „mésztufa” alakjában való kiválása. Különleges alakja a 30 °C-nál melegebb vízből a meszes forrásüledékeknek a borsókő amely a vízben lebegő homok-szemcsék vagy esetleges légbuborékok felületére kicsapódott kalcium-karbonátból keletkezik. Forró vizű források vizéből a víz lehűlése folytán kovasav (SiO₂), kénes források vizéből a kén-hidrogén oxidációja folytán kén válhat ki.

A forrásüledékek kiválasztásánál a vas- és kénbaktériumoknak is jelentőségük lehet. A mésztufa kiválását elősegítő szénsavtartalom-csökkentésben a vízinövényeknek is szerepe lehet, mely a szén-dioxidot asszimilációs működése céljára vonja el a vízből.

A legértékesebb felszín alatti víz a **gyógyvíz**. A gyógyvíz olyan ásványvíz, mely vegyi összetételénél vagy a fizikai tulajdonságainál fogva gyógyhatású. Az ásvány gyógyvizek kémiai összetétele szerinti csoportosítása PAPP, GAÁL és HÓDOS (1057) összeállítása szerint:

egyszerű hévíz, egyszerű szénsavas (savanyú) víz, alkáli-hidrogén-karbonátos (alkalikus) víz, kalcium-magnézium-hidrogén-karbonátos víz, kloridos (konyhasós) víz, szulfátos (keserű) víz, vasas víz, kénes víz, jódos, brómos víz, radioaktív víz.

Az ásványvíz akkor válhat gyógyvízzé, amikor rendszeres szakorvosi ellenőrzés során bebizonyosodik, hogy az adott víz bizonyos betegségcsoportokra döntő arányban végleges gyógyulást okoz, illetve tartós javulást eredményez. Az előírt fürdőorvosi vizsgálatok alapján kérésre az Egészségügyi Minisztérium nyilvánítja az adott ásványvizet gyógyvízzé. A gyógyvízzé nyilvánítás csak addig érvényes, ameddig az adott gyógyvíz minden kémiai és fizikai komponense az eredeti marad, valamint, ha a kitermelt gyógyvízhez semmiféle idegen anyagot nem juttatunk, illetve abból semmit nem vonunk ki.

Fosszilis víz

Az óceánok vizének összetétele valószínűleg hosszú geológiai korok során sem változott. Mai összetétele a 77 óceánvíz analíziseinek átlaga alapján az alábbi:

Klorid	19410 mg/l
Kálium	390 mg/l
Szulfát	2700 mg/l
kalcium	420 mg/l
karbonát	70 mg/l
magnézium	1300 mg/l
nátrium	10710mg/l

Más adatok szerint a sótartalom valamennyi tenger átlagában 35 g/liter,

Ha egy-egy nagyobb területen azonos korban (emeletben, alemeletben) hasonló genetikájú, faciesű és összetevőjű kőzetrétegek keletkeztek, s a pórusvíz a kőzet ülepedésekor benne maradt víz, úgy a földtani kor szerinti jellemzés sokszor használható. Példaként a magyar medence rétegeinek földtani kora és a pórustartalom minősége közötti összefüggésre kialakult tapasztalatokat foglaljuk össze.

A **negyedidőszaki (holocén, pleisztocén)** rétegekből származó vizek általában $(Ca/HCO_3)_2$ tartalmúak, a mezozoos középhegységek környékén magnézium és szulfát hozzájárulással. A pleisztocénban tárolt vizek összes oldott anyaga általában $<0,1$ g/l, összkeménysége $<20,0$ nkf. A levantei rétegösszlet vízkémiai szempontból átmeneti jellegű. A kisebb mélységből származó vizek a pleisztocénhoz, a nagyobb mélységből származók a felsőpannonhoz hasonlítanak. Összes oldott anyaguk általában $<1,5$ g/l, összkeménységük <15 nkf. A felsőpannoniai rétegösszlet vizei általában hidrogén-karbonátosak. A hegységek közelében és az ország északi részén kalciumhidrogén-karbonátosak, a medencék belsejében és nagyobb mélyedésekben nátriumhidrogén-karbonátosak. A fekvő felé már kevés nátrium-klorid is jelentkezik. Összes oldott sótartalmuk <2 g/l, összes keménységük pedig 5—15 nkf. Az alsópannoniai rétegek vize kifejezetten nátrium-hidrogén-karbonátos és nátrium-kloridos jellegű, a mélység felé növekvő jód- és brómtartalommal. Ezekben a rétegekben tehát szerint fosszilis sós, illetve félsós víz tárolódik, mely az üledéke lerakó tenger vizének összetételét tükrözi. Összes oldott sótartalmuk $<10-20$ g/l, keménységük pedig 5—15 nkf között mozog. Az összes oldott sótartalmuk <10 g/l és összes keménységük többnyire csak

4—6 nkf.

A medencebeli **miocén** rétegsor vize nátrium-hidrogén-karbonátos és nátrium-kloridos. A felsőmiocén, szarmata rétegsor összes oldott sótartalma <13 g/l, sót nagyobb mélységben 75 g/l-ig is felmehet, az összes keménység átlag 5—10 nkf. A középső és alsómiocén rétegösszlet vizeiben az összes oldott anyag mennyisége a mélységgel nő; általában <20 g/l, összkeménysége 5—25 nkf. Meg kell azonban jegyezni, hogy a miocén észak-magyarországi és Bakony környéki, felszín közeli előfordulásaiban főleg kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátos - tehát pleisztocén-holocén jellegű - vizeket találunk, kevés alkáliával. Hasonló a helyzet a Mecsek északi oldalán, a Komlói-medencében is. Eruptív kőzetekből felépített vidékeken sokszor erősen szulfátos a víz a piritbomlás következtében.

Az **oligocén** rétegek vize sem mennyiségileg, sem minőségileg nem számottevő. Vegyi alkatuk változatos: nátrium-, magnézium-hidrogén-karbonátos, nátrium-szulfátos vagy kalcium-kloridos. Összes oldottanyag-tartalmuk a mélységtől függően 28—30 g; összkeménységük általában 20—25 nkf., de nagy mélységben eléri a 70 nkf-ot is.

Míg a **mélyebb rétegekben** és általában a mozdulatlan víztömegekben a fenti általános kémiai jellemzés helyes, addig a felszín közeli rétegekben, valamint azokban, amelyekben természetes körülmények között is vízmozgás van, a vízminőség jellege és a víz kora közötti kapcsolat már nem ilyen egyértelmű.

A természetes vízkörforgalmat lebonyolító rétegeknél - s ezek elsősorban a talajvizek, valamint a nagyobb áteresztőképességű rétegek vizei - a víz összetevői és a víz kora már nem jellemző arra a földtani korra, amelyben a réteg s vele együtt az eredeti pórustartalom született. Éppen ennek alapján bizonyos lehetőség van arra, hogy a jelenlegi vízminőségből általános érvényű összefüggést kapjunk a természetes vízkörforgalom létre és élénkségére vonatkozóan.

A felszín alatti vízkörforgás külső hatói azok a dinamikus vízkészlet-elemek, amelyek a Föld vízkörforgása során a felszín feletti és a felszíni készletből kerülnek a felszín alatti víztartó és vízvezető rétegekbe, vagy onnan a felszíni, illetve felszín feletti vízkészletbe. Ezek a külső hatók adják a bevezetőben említett anyagmérlegnek vagy vízháztartási egyenletnek a második tagját. E külső hatók esetenként pontosabban, esetenként csak nagyobb szórással állapíthatók meg. A következőkben a külső hatók tulajdonságainak és a bennük lejátszódó folyamatoknak az áttekintését, majd azok kvantitatív meghatározását adjuk. Az elsőben a beszivárgó csapadékkal foglalkozunk, a másodikban magával a beszivárgással, annak elméleti, fizikai, statisztikai, illetve kísérleti meghatározásával.

A víz körforgása a legkülönbözőbb irányú és sebességű vízmozgások és folytonos halmazállapot-változások bonyolult szövevénye, ami összeköti a Föld valamennyi szférájában (atmoszféra, litoszféra, bioszféra, technoszféra) igen változatos formában megjelenő vizeket és alkotja az egységes és zárt hidroszférát. A víz körforgása révén kapcsolatot teremt a Föld valamennyi szférája között, ezáltal nemcsak elviselője, de alapvető közvetítője is az egyes szférákban végbemenő változások hatásainak is. A víz maga is szállító közeg, mozgása révén jelentős anyagtranszportot is megvalósít, ennél fogva a vízkörforgás szorosan kapcsolódik a természetben lejátszódó és az emberi beavatkozások által gyakorta és jelentősen módosított anyagkörforgáshoz is.

A víz állandó körforgásából adódik, hogy a víz megújuló erőforrás, ezért adott helyen és adott formában megjelenő víz idővel telj es egészében kicserélődik. A kicserélődés, a teljes megújulás sebessége vízfajtánként igen eltérő. A Föld egészét tekintve leggyorsabban a légtér vizei cserélődnek ki, amihez elegendő 8 nap. A vízfolyások vizei 12 nap alatt újulnak meg, de a tavak vízcseréje 17 évet is igénybe vesz. A talajnedvesség átlagosan mintegy 1 év alatt újul meg, a felszín alatti vizek csupán 1400 év alatt. Még hosszabb ideig tart az óceánok és tengerek vizének kicserélődése: 2500 évig. Természetesen adott vízfolyás vagy tó vízcseréjének sebessége a Földet átfogóan jellemző átlagoktól jelentősen eltérhet. Hazai tavaink közül pl. a Balaton vizének a cseréjéhez átlagosan elegendő 2 év.

A vízkörforgás örökös fenntartásában a nehézségi erő, a Napból érkező hőenergia, valamint a felszín alatti vízmozgások alakításában fontos szerephez jutó kapilláris a meghatározó. A nehézségi erő a csapadék, a felszíni és a felszín alatti vízmozgás és a beszivárgás alakításában működik közre. A hőenergia alapvető tényező a párolgás fenntartásában.

A víz mozgásformái és halmazállapot-változásai, illetve a mozgásokat fenntartó erők kapcsolatából különösen lényeges a hőenergia és a párolgás kapcsolata. A felszín hőmérsége - leegyszerűsítve és sokévi átlagban - a párolgásra fordított hő és a légtér felé irányuló konvektív hőszállítás között oszlik meg. Másfelől - ugyancsak egyszerűsített formában - a felszín egy elhatárolt részére hulló csapadék az adott területről vagy párolgással vagy lefolyás útján távozik. A párolgás tehát mind a hőforgalom, mind a vízforgalom összetevője, s mint ilyen egyetlen, azaz végső soron a párolgás révén a vízkörforgás és az energia-körforgás is kapcsolódik egymáshoz (.

A Föld globális vízforgalmát sokévi átlagban, Budüko, 1984 nyomán a következők jellemzik. Az óceánok és a tengerek felszínéről elpárolgó mintegy 505 ezer km³ víz nagyobbik része, mintegy 91%-a visszahull az óceánokra és a tengerekre, s csupán 47 ezer km³-t kitevő, alig 10%-nyi része jut el pára formájában a szárazföldek fölé. Ennek pótlására a szárazföldek ugyanilyen nagyságú vízmennyiséget szállítanak az óceánokba és a tengerekbe. A szárazföldek fölé érkező 47 ezer km³ vízmennyiség a szárazföldi csapadék sokévi átlagban 110 ezer km³-re becsült értékének kisebbik hányadát jelenti. A szárazföldre hulló csapadék nagyobbik része, mintegy 57%-a a szárazföld felszínének párolgásából származik. A globális vízforgalmat tekintve 9 ezer km³-re becsülhető a szárazföldek lefolyástalan - az óceánokkal és a tengerekkel kapcsolatban nem lévő - területeinek vízforgalma.

A felszín alatti vizeket kémiaiilag három csoportba sorolja:

- egyszerű víz,
- ásványvíz,
- gyógyvíz.

Az **egyszerű víz** minőségi elosztására elfogadott osztályozás nincs. Szokásos a víz legfőbb alkotóinak intervallumai szerint és a felhasználási cél szerint osztályozni; például ivásra alkalmas, ivásra csak csíráatlanítás vagy valamely kémiai alkotójának részbeni kivonása után alkalmas stb., esetleg öntözésre alkalmas, nem alkalmas, hűtővíznek közvetlenül alkalmas, lágyítva alkalmas, alkalmatlan stb.

Megfelelőbb a felhasználási cél ismeretében a kiválasztott néhány alkotóelem mennyiségi meghatározása, illetve azok alapján a hideg víz kémiai besorolása:

- egyszerű alkalikus,

egyszerű kalcium-hidrogén-karbonátos,
egyszerű magnézium-hidrogén-karbonátos,
egyszerű konyhasós, egyszerű szulfátos,
egyszerű kevert víz csoportba.

A vizek egyes különleges fajtáját **ásványvíznek** nevezzük. Az ásványvíz a hőmérsékletétől függetlenül az a természetben előforduló víz, mely több mint 1000 mg/l oldott szilárd alkotórészt vagy egyes, ritkán előforduló, de biológiailag aktív elemekből bizonyos mennyiséget tartalmaz. Kivétel az a mésztartalmú forrás és bányavíz, amelynek szilárd anyagtartalma legnagyobb részét kalciumból és karbonátból áll. Ha 1 liter víz összetevői az alább megadott értékeknek csak egyikét is eléri vagy meghaladják, akkor ásványvízről beszélünk:

oldott szilárd anyag	1000 mg
szabad (CO ₂)	250 mg
lithiumion (Li ⁺)	1 mg
stronciumion (Sr)	10 mg
báriumion Ba	5 mg
vasion Fe	10 mg
mangánion Mn	10 mg
bromidion Br	5 mg
jódidion J	1 mg
fluoridion F	2 mg
hidroarzenátion HASO	1,3mg
hidrofoszfátion HPO ₄	1 mg
szulfidion S	1 mg
metabórsav HBO ₂	5 mg
metakovasav H ₂ SiO ₃	50mg
rádium emanáció, radon	291 Eman''

Az ásványvizek osztályozása Hintz és Grünhut beosztása szerint:

1. egyszerű hideg víz: hőfoka alacsonyabb, mint 20 °C, oldott anyag tartalma kevesebb, mint 1000 mg/l,
2. egyszerű meleg víz: hőfoka magasabb 20 °C-nál (nálunk 25 °C-nál),
3. egyszerű savanyúvizek: az összes szilárd alkotórész kevesebb, de a szabad széndioxid több 1000 mg/l-nél,
4. szerves földes savanyúvizek: az összes szilárd alkotórész, főleg kalcium, magnézium, a hidrogén-karbonátok és a szabad széndioxid is meghaladja az 1000 mg/l-t,
5. alkalikus savanyúvizek: összes szilárd alkotórészek (hidrogén-karbonátok és alkáli-ionok), valamint a szabad széndioxid is meghaladja az 1000 mg/l-t, alkalikus források: Ugyanaz, mint fenti, de szabad széndioxid nincs (1000 mg/l),
6. konyhasós források: több mint 1000 mg/l nátrium- és kloridionból álló összes szilárd alkotórész van bennük,
7. keserű források: a több mint 1000 mg/l összes szilárd alkotórészben a szulfátok uralkodnak. A szulfátionok az ásványvíznek olyan sajátos jelleget kölcsönöznek, hogy nemcsak fajlagos mennyiségét vesszük figyelembe, hanem az olyan ásványvizet, amelyek alkalikus karakter nélkül szulfátionokat jelentékeny mennyiségben tartalmaznak, keserűvíznek tekintünk,

8. vasas források: a vasion több, mint 10 mg/l,
9. a kénes források: hidrogén-szulfidionokat, amellet esetleg szabad kén-hidrogént is tartalmaznak. A sok szabad szénsavat tartalmazó szénsavas vizek: a csevicék.

Az ásványvizek oldott anyagai egyrészt közvetlenül a víz által átjárt kőzetből oldódnak ki (kősó, mészkő, gipsz), a kőzetekben végbemenő kémiai folyamatok eredményeként keletkeznek, mint a keserűvizek a piritbomlás eredményeként, vagy vulkáni utóhatások juttatják az oldott anyagot a vízbe. Hazai ásványvizeink között például a budapesti fürdők vize az egyszerű földes, meszes vizek közé tartozik, a parádi víz csevica, a sóstói víz alkalikus víz, a jászkarajenői, lágymányosi, budaörsi talajvizek egy része keserűvíz.

<2,0 nkf	igen lágy víz,
2,1—5,0 nkf	lággy víz
5,1—15,0 nkf	kissé kemény víz,
15,1—30,0 nkf	kemény víz
>30 nkf	nagyon kemény víz

Ha a források vizének hőmérséklete, nyomása, szén-dioxid mennyisége csökken vagy levegővel érintkezik – oxidál a vízben oldott vegyi anyagok egy része kiválik. Ez a kiválás kisebb részben a forrás felszínre bukkanásakor, illetve karsztforrásoknál a nagyobb barlangjáratokba jutásakor következik be. Hideg forrásokból leghamarabb a vasvegyületek, majd a kalcium-karbonát válik ki. A vízben oldott vashidrogén-karbonát igen könnyen bomlik, és a levegő oxigénjével érintkezve szén-dioxidot leadva vas-hidroxiddá alakul. Ez sárgás, barnás, vöröses csapadék alakjában válik ki a vizekből.

Szén-dioxid veszteségre vezethető vissza a hideg és langyos vízből a kalcium-karbonát „mésztufa” alakjában való kiválása. Különleges alakja a 30 °C-nál melegebb vízből a meszes forrásüledékeknek a borsókő amely a vízben lebegő homok-szemcsék vagy esetleges légbuborékok felületére kicsapódott kalcium-karbonátból keletkezik. Forró vizű források vizéből a víz lehülése folytán kovasav (SiO₂), kénes források vizéből a kén-hidrogén oxidációja folytán kén válhat ki.

A forrásüledékek kiválasztásánál a vas- és kénbaktériumoknak is jelentőségük lehet. A mésztufa kiválását elősegítő szénsavtartalom-csökkentésben a vízinövényeknek is szerepe lehet, mely a szén-dioxidot asszimilációs működése céljára vonja el a vízből.

A legértékesebb felszín alatti víz a **gyógyvíz**. A gyógyvíz olyan ásványvíz, mely vegyi összetételénél vagy a fizikai tulajdonságainál fogva gyógyhatású. Az ásvány gyógyvizek kémiai összetétele szerinti csoportosítása Papp, Gaál és Hódos összeállítása szerint:

egyszerű hévíz, egyszerű szénsavas (savanyú) víz, alkáli-hidrogén-karbonátos (alkalikus) víz, kalcium-magnézium-hidrogén-karbonátos víz, kloridos (konyhasós) víz, szulfátos (keserű) víz, vasas víz, kénes víz, jódos, brómos víz, radioaktív víz.

Az ásványvíz akkor válhat gyógyvízzé, amikor rendszeres szakorvosi ellenőrzés

során bebizonyosodik, hogy az adott víz bizonyos betegségcsoportokra döntő arányban végleges gyógyulást okoz, illetve tartós javulást eredményez. Az előírt fürdőorvosi vizsgálatok alapján kérésre az Egészségügyi Minisztérium nyilvánítja az adott ásványvizet gyógyvízzé. A gyógyvízzé nyilvánítás csak addig érvényes, ameddig az adott gyógyvíz minden kémiai és fizikai komponense az eredeti marad, valamint, ha a kitermelt gyógyvízhez semmiféle idegen anyagot nem juttatunk, illetve abból semmit nem vonunk ki.

Fosszilis víz

Az óceánok vizének összetétele valószínűleg hosszú geológiai korok során sem változott. Mai összetétele a 77 óceánvíz analíziseinek átlaga alapján az alábbi:

Klorid	19410 mg/l
Kálium	390 mg/l
Szulfát	2700 mg/l
kalcium	420 mg/l
karbonát	70 mg/l
magnézium	1300 mg/l
nátrium	10710mg/l

Más adatok szerint a sótartalom valamennyi tenger átlagában 35 g/liter,

Ha egy-egy nagyobb területen azonos korban (emeletben, alemeletben) hasonló genetikájú, faciesű és összetevőjű kőzetrétegek keletkeztek, s a pórusvíz a kőzet üledésekor benne maradt víz, úgy a földtani kor szerinti jellemzés sokszor használható. Példaként a magyar medence rétegeinek földtani kora és a pórustartalom minősége közötti összefüggésre kialakult tapasztalatokat foglaljuk össze.

A **negyedidőszaki (holocén, pleisztocén)** rétegekből származó vizek általában $(Ca/HCO_3)_2$ tartalmúak, a mezozóos középhegységek környékén magnézium és szulfát hozzájárulással. A pleisztocénban tárolt vizek összes oldott anyaga általában $<0,1$ g/l, összkeménysége $<20,0$ nkf. A levantei rétegösszlet vízkémiai szempontból átmeneti jellegű. A kisebb mélységből származó vizek a pleisztocénhoz, a nagyobb mélységből származók a felsőpannonhoz hasonlítanak. Összes oldott anyaguk általában $<1,5$ g/l, összkeménységük <15 nkf. A felsőpannóniai rétegösszlet vizei általában hidrogén-karbonátosak. A hegységek közelében és az ország északi részén kalciumhidrogén-karbonátosak, a medencék belsejében és nagyobb mélyedésekben nátriumhidrogén-karbonátosak. A fekü felé már kevés nátrium-klorid is jelentkezik. Összes oldott sótartalmuk <2 g/l, összes keménységük pedig 5—15 nkf. Az alsópannóniai rétegek vize kifejezetten nátrium-hidrogén-karbonátos és nátrium-kloridos jellegű, a mélység felé növekvő jód- és brómtartalommal. Ezekben a rétegekben tehát szerint fosszilis sós, illetve félsós víz tárolódik, mely az üledéke lerakó tenger vizének összetételét tükrözi. Összes oldott sótartalmuk $<10-20$ g/l, keménységük pedig 5—15 nkf között mozog. Az összes oldott sótartalmuk <10 g/l és összes keménységük többnyire csak 4—6 nkf.

A medencebeli **miocén** rétegsor vize nátrium-hidrogén-karbonátos és nátrium-kloridos. A felsőmiocén, szarmata rétegsor összes oldott sótartalma <13 g/l, sőt nagyobb mélységben 75 g/l-ig is felmehet, az összes keménység átlag 5—10 nkf. A középső és alsómiocén rétegösszlet vizeiben az összes oldott anyag mennyisége a mélységgel nő; általában <20 g/l, összkeménysége 5—25 nkf. Meg kell azonban jegyezni,

hogy a miocén észak-magyarországi és Bakony környéki, felszín közeli előfordulásában főleg kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátos - tehát pleisztocén-holocén jellegű - vizeket találunk, kevés alkáliával. Hasonló a helyzet a Mecsek északi oldalán, a Komlói-medencében is. Eruptív kőzetekből felépített vidékeken sokszor erősen szulfátos a víz a piritbomlás következtében.

Az **oligocén** rétegek vize sem mennyiségileg, sem minőségileg nem számottevő. Vegyi alkatuk változatos: nátrium-, magnézium-hidrogén-karbonátos, nátrium-szulfátos vagy kalcium-kloridos. Összes oldottanyag-tartalmuk a mélységtől függően 28—30 g; összkeménységük általában 20—25 nkf., de nagy mélységben eléri a 70 nkf-ot is.

Míg a **mélyebb rétegekben** és általában a mozdulatlan víztömegekben a fenti általános kémiai jellemzés helyes, addig a felszín közeli rétegekben, valamint azokban, amelyekben természetes körülmények között is vízmozgás van, a vízminőség jellege és a víz kora közötti kapcsolat már nem ilyen egyértelmű.

A természetes vízkörforgalmat lebonyolító rétegeknél - s ezek elsősorban a talajvizek, valamint a nagyobb áteresztőképességű rétegek vizei - a víz összetevői és a víz kora már nem jellemző arra a földtani korra, amelyben a réteg s vele együtt az eredeti pórustartalom született. Éppen ennek alapján bizonyos lehetőség van arra, hogy a jelenlegi vízminőségből általános érvényű összefüggést kapjunk a természetes vízkörforgalom létre és élénkségére vonatkozóan.

A felszín alatti vízkörforgás külső hatói azok a dinamikus vízkészlet-elemek, amelyek a Föld vízkörforgása során a felszín feletti és a felszíni készletből kerülnek a felszín alatti víztartó és vízvezető rétegekbe, vagy onnan a felszíni, illetve felszín feletti vízkészletbe. Ezek a külső hatók adják a bevezetőben említett anyagmérlegnek vagy vízháztartási egyenletnek a második tagját. E külső hatók esetenként pontosabban, esetenként csak nagyobb szórással állapíthatók meg. A következőkben a külső hatók tulajdonságainak és a bennük lejátszódó folyamatoknak az áttekintését, majd azok kvantitatív meghatározását adjuk. Az elsőben a beszivárgó csapadékkal foglalkozunk, a másodikban magával a beszivárgással, annak elméleti, fizikai, statisztikai, illetve kísérleti meghatározásával.

Irodalom

- A nitrogén szerepe és jelentősége a vízi ökoszisztémában, Vízügyi műszaki gazdasági tájékoztató 77. 1976.
- Szádeczky-Kardoss Elemér (1955): Geokémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, p 680.
- Tisdale, S. R. and Nelson W. L.(1966): A talaj termékenysége és a trágyázás, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, pp. 493.
- Stefanovits P., Filep Gy., Füleky Gy. (1999): Talajtan, Mezőgazda Kiadó, Budapest,
- Stevenson, F. J. (1986): Cycles of soil carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients, John Wiley and Sons, New York, pp. 380.
- Juhász József (2002): Hidrogeológia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2002.
- Füleky (szerk) (1999): Tápanyag-gazdálkodás, Mezőgazda Kiadó, Budapest.
- Szesztay Károly (1978): Hidrológia I. kézirat, Tankönyvkiadó, Budapest.
- Vermes László (szerk.) (1997): Vízgazdálkodás, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest.

Függelék

1. Elemek periodusos rendszere
2. Elemek elektronkonfigurációja és első ionizációs energiája
3. Az atomok és ionok relatív méreteit bemutató periodusos rendszer
4. Az elemek elektronegativitása
5. Az első ionizációs energia
6. Az elemek oxidációs állapotai

Csoport	1	2				3	4	5	6	7	8								
Periódus	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIIb	VIIIb	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa					
1	H Hidrogén 1													He Hélium 4					
2	Li Litium 7	Be Berillium 9	Félek Lány fémek		Nemfélek Nemesgázok		Jelölések H Hidrogén I		B Bor 11	C Szén 12	N Nitrogén 14	O Oxigén 16	F Fluor 19	Ne Neon 20					
3	Na Nátrium 23	Mg Mágynezium 24							Al Alumínium 27	Si Szilícium 28	P Fosfor 31	S Kén 32	Cl Klór 35	Ar Argon 40					
4	K Kálium 39	Ca Kalcium 40	Sc Szkandium 45	Ti Títánium 48	V Vanádium 51	Cr Krom 52	Mn Mangán 55	Fe Vas 56	Co Kobalt 59	Ni Nikkel 59	Cu Réz 64	Zn Cink 65	Ga Gallium 70	Ge Csemabárium 73	As Arszén 75	Se Szelen 79	Br Brom 80	Kr Kripton 84	
5	Rb Rubídium 85	Sr Stroncium 88	Y Ittrium 89	Zr Cirkónium 91	Nb Nióbium 93	Mo Molibdén 96	Tc Technécium 98	Ru Rórium 101	Rh Róhium 103	Pd Palládium 106	Ag Ezüst 108	Cd Kadmium 112	In Indium 115	Sn Ólaj 119	Sb Antimon 122	Te Téllúr 128	I Jód 127	Xe Xénon 131	
6	Cs Cézium 137	Ba Bárium 137	La Lantanium 139	Hf Hafnium 178	Ta Tantalum 181	W Volfrám 186	Re Rénium 186	Os Osmium 190	Ir Ércium 192	Pt Platina 195	Au Arany 197	Hg Higény 201	Tl Tollium 204	Pb Ólom 207	Bi Bizmut 209	Po Polonium 210	At Asztácium 210	Rn Radon 222	
7	Fr Francium 223	Ra Rádium 226	Ac Aktinium 227	Rf Rutherfordium 261	Db Dubnium 262	Sg Seaborgium 263	Bh Bohrium 264	Hs Hassium 265	Mt Meitnerium 266	Ds Darmstadtium 269	Dg Darmstadtium 270	Uub Ununbium 271	Uut Ununtrium 272	Uuq Ununquadium 273	Uup Ununpentium 274	Uuh Ununhexium 275	Uuo Ununoctium 276	Uue Ununseptium 277	Uu8 Ununseptium 278

Az elemek periódusos rendszere

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
Lantanidák	Ce Cérium 140	Pr Praseodimium 141	Nd Neodimium 144	Pm Proméctium 147	Sm Szamárrium 150	Eu Eurórium 152	Gd Gadolinium 157	Tb Terbium 159	Dy Disztercium 163	Ho Hólbium 165	Er Ércium 167	Tm Tollium 169	Yb Itrebium 173	Lu Lutécium 175
90	91	92	93	94	96	96	96	97	98	99	100	101	102	103
Aktinidák	Th Tórium 232	Pa Protaktínium 231	U Uránium 238	Np Neptúnium 237	Pu Plutónium 242	Am Americium 243	Cm Kürium 247	Bk Berkélium 247	Cf Kalifornia 249	Es Ercérium 254	Fm Fermium 253	Md Mendelévium 256	No Nóbelium 254	Lr Laurácium 257

Elemek elektronkonfigurációja és első ionizációs energiája

	Elem	1 s	2 s p	3 s p d	4 s p d f	5 s p d f	6 s p d	7 s	Első ionizációs energia (KJ/mól)
1.	H	1							1305
2.	He	2							2360
3.	Li	2	1						517
4.	Be	2	2						895
5.	B	2	2 1						797
6.	C	2	2 2						1082
7.	N	2	2 3						1397
8.	O	2	2 4						1307
9.	F	2	2 5						1673
10.	Ne	2	2 6						2072
11.	Na	2	2 6	1					494
12.	Mg	2	2 6	2					734
13.	Al	2	2 6	2 1					575
14.	Si	2	2 6	2 2					784
15.	P	2	2 6	2 3					1052
16.	S	2	2 6	2 4					994
17.	Cl	2	2 6	2 5					1250
18.	Ar	2	2 6	2 6					1513
19.	K	2	2 6	2 6	1				417
20.	Ca	2	2 6	2 6	2				588
21.	Sc	2	2 6	2 6 1	2				646
22.	Ti	2	2 6	2 6 2	2				657
23.	V	2	2 6	2 6 3	2				648
24.	Cr	2	2 6	2 6 5	1				650
25.	Mn	2	2 6	2 6 5	2				715
26.	Fe	2	2 6	2 6 6	2				756
27.	Co	2	2 6	2 6 7	2				754
28.	Ni	2	2 6	2 6 8	2				734
29.	Cu	2	2 6	2 6 10	1				741
30.	Zn	2	2 6	2 6 10	2				903
31.	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1				576
32.	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2				781
33.	As	2	2 6	2 6 10	2 3				1013
34.	Se	2	2 6	2 6 10	2 4				936
35.	Br	2	2 6	2 6 10	2 5				1139
36.	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6				1343

	Elem	1 s	2 s p	3 s p d	4 s p d f	5 s p d f	6 s p d	7 s	Első ionizációs energia (KJ/mól)
37.	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1			401
38.	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2			547
39.	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2			627
40.	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2			668
41.	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1			653
42.	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1			709
43.	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1			699
44.	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1			743
45.	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1			743
46.	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10				801
47.	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1			728
48.	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2			864
49.	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1			556
50.	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2			704
51.	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3			820
52.	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4			865
53.	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5			1023
54.	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6			1166
55.	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1		373
56.	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2		501
57.	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2		540
58.	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2		631
59.	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2		560
60.	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2		608
61.	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2		557
62.	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2		637
63.	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2		544
64.	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2		647
65.	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6	2		647
66.	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2		656
67.	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2		-
68.	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2		-
69.	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2		-
70.	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2		685
71.	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2		481
72.	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2		531

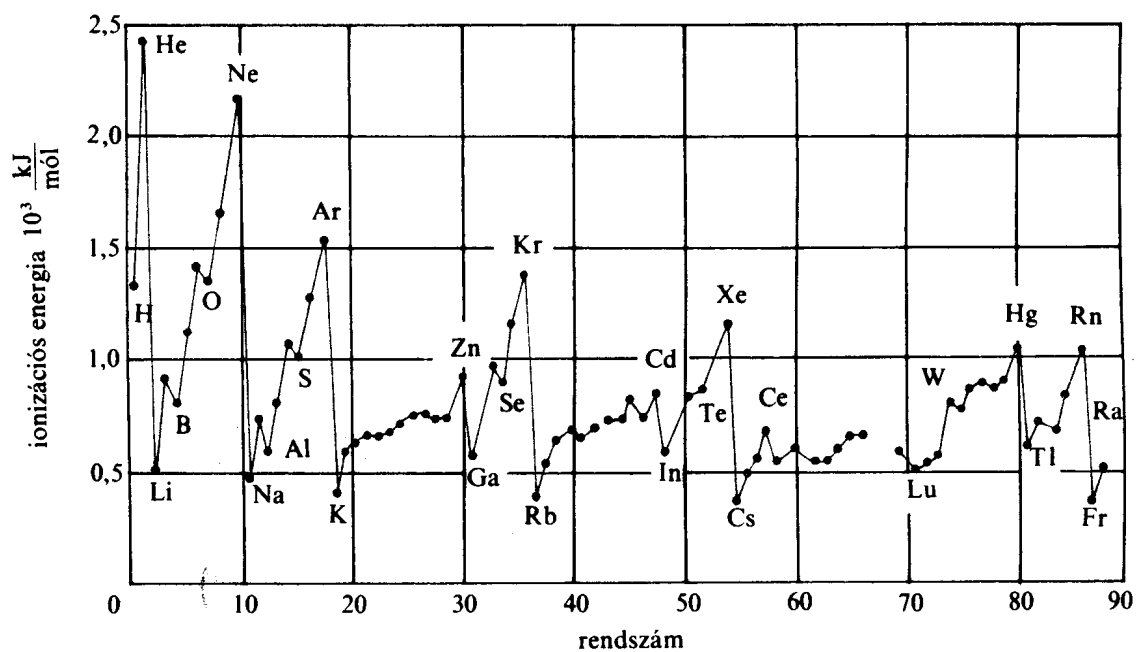
	Elem	1 s	2 s p	3 s p d	4 s p d f	5 s p d f	6 s p d	7 s	Első ionizációs energia (KJ/mól)
73.	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2		577
74.	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2		782
75.	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2		762
76.	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2		840
77.	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2		887
78.	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 8	2		857
79.	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	2		886
80.	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2		1003
81.	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1		586
82.	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2		712
83.	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3		712
84.	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4		-
85.	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5		-
86.	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6		1032
87.	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1	-
88.	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2	507
89.	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2	-
90.	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2	-
91.	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2	-
92.	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2	-
93.	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2	-
94.	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2	-
95.	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2	-
96.	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2	-
97.	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2	-
98.	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2	-
99.	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2	-
100.	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2	-
101.	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2	-
102.	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2	-
103.	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2	-

Az elemek elektronegativitása

H																	He
2,1																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,9	1,2											1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,9	1,9	2,0	2,2	
Fr	Ra	Ac															
0,7	0,9	1,1															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1,3	1,5	1,7	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

Az első ionizációs energia



Az elemek oxidációs állapotai

