

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský

Národní referenční laboratoř



Bulletin 2008

Ročník XII, číslo 3/2008

Brno 2008

Obsah

1 Vybrané kapitoly z pedologie pro chemiky	1
---	----------

Ivo Honsa

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Národní referenční laboratoř,
Oddělení speciálních analýz půd Liberec, Vaňurova 6, 460 01 Liberec

Za obsah příspěvků odpovídá autor.

Plné znění Bulletinů NRL (včetně grafů a obrázků) najdete i na našich webových stránkách v části věnované Národní referenční laboratoři (<http://www.ukzuz.cz>).

VYBRANÉ KAPITOLY Z PEDOLOGIE PRO CHEMIKY

RNDr. Ivo Honsa

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Národní referenční laboratoř,
Oddělení speciálních analýz půd Liberec, Vaňurova 6, 460 01 Liberec

3 Sorpční schopnost půdy

3.1 Všeobecně o sorpci

Četné tuhé půdní částice mají schopnost na svém povrchu poutat plyny (N_2 , O_2 , NH_3 , SO_2 , SO_3) z půdního vzduchu i molekuly různých látek a ionty z roztoku. Předpokladem je velký vnější popř. vnitřní měrný povrch částic malých až koloidních rozměrů. Nositel této vlastnosti je tedy jíl spolu s koloidní organickou složkou. Poutání látek (v širším pojetí) se děje podle více mechanismů:

- Při **mechanické sorpci** se částice zadržují v jemných, zúžených nebo slepě končících pórech.
- **Fyzikální sorpce** se děje na fázovém rozhraní díky povrchovým jevům na tuhé fázi, přičemž dochází ke zvýšení koncentrace molekul látek na povrchu a k jejímu poklesu v roztoku. Současně se snižuje volná povrchová energie. Adsorpce neutrálních molekul zpravidla není spojena s desorpcí jiných molekul.
- **Fyzikálně chemická sorpce** je děj, při kterém dochází k výměně především kationtů mezi tuhou fází a roztokem v ekvivalentním poměru. Proces je předmětem dalšího výkladu.
- Při **chemické sorpci** vytvářejí ionty za daných podmínek (prostředí) málo rozpustné sloučeniny zadržované v pórech, a to tím snáze, čím je nižší jejich produkt rozpustnosti.
- **Biologická sorpce** je důsledkem životní činnosti organismů. Váže CO_2 , vodu a živiny do organických látek, z nichž se uvolňují až po odumření a mineralizaci.

Takovýto výčet sorpčních procesů obvykle uvádějí běžné pedologické publikace. Společným znakem těchto principiálně různých dějů je převládající tendence zadržování hmoty v půdě

nebo na ní a to je také hlavní důvod takového způsobu popisu. Význam uvedených pochodů pro vznik, vývoj a existenci půd a jejich úrodnost je nesporně zcela zásadní.

Oproti tomu pedologická literatura upřednostňující fyzikálně-chemické hledisko při třídění a popisu jednotlivých pochodů odehrávajících se v půdě zpravidla obsahuje oddělené kapitoly o adsorpci neutrálních molekul zejména organických látek nebo kationtů či aniontů (i když, striktně vzato, v tomto případě jde o chemickou rovnováhu mezi ionexem a roztokem), o srážecích a naopak solubilizačních reakcích, o oxidačně-redukčních procesech, o koagulaci a peptizaci koloidů atd. Všechny tyto děje, v závislosti na podmínkách, mohou v půdě probíhat současně a podle okolností mohou mít znaky sorpčních procesů v širším pojetí uvedeném výše. To jen podtrhuje složitost přírodního systému zvaného půda.

Pro osvěžení paměti lze uvést základní termíny týkající se procesu zvaného **adsorpce**, který vede ke zhuštění látek na povrchu tuhé fáze. Opačný proces je **desorpce**, tuhá fáze na jejímž povrchu došlo k adsorpci je **adsorbent**, **adsorbens** nebo kratčeji **sorbent**, látka která se adsorbovala, je **adsorbát**. Rovnováha mezi plynnou resp. kapalnou fází a adsorbovanou vrstvou se nazývá **adsorpční rovnováha**.

3.2 Adsorpce kationtů

3.2.1 Úvod a základní pojmy

Nejrozšířenějším typem adsorpce v půdách je **adsorpce kationtů** na záporně nabitých půdních částicích. Je vždy spojena s **desorpcí** ekvivalentního množství jiných kationtů, které přecházejí do půdního roztoku. Tento jev se nazývá **kationtová výměna** a půdní složky schopné této výměny jsou **měníče kationtů** či **katexy**.

Kationtová výměna u půd je známa již od roku 1850, kdy H.S. Thompson publikoval poznatky z r. 1845 (l.c.), když spolu s J. Spencem zjistili, že protéká-li směsí zeminy a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ voda, lze ve filtrátu zjistit CaSO_4 . Půda tedy adsorbuje ionty NH_4^+ a uvolňuje ekvivalentní množství iontů Ca^{2+} , aniž by vážala ionty SO_4^{2-} . Rovněž v r. 1850 a pak ještě v letech 1852 a 1855 uveřejnil agrochemik J.T.Way (l.c.) práce, v nichž potvrdil ekvivalenci zadržených a uvolněných iontů, zjistil relativní rychlost výměny a jako měnič označil jíl obsažený v půdě. J.v. Liebig sice tvrdil, že u půd jde o prostou fyzikální adsorpci, ale pozdější bádání mu nedala za pravdu. Ještě v 19. stol. zjistil agrochemik H. Eichhorn reverzibilitu výměnných pochodů a ustavení určité rovnováhy, závislé na koncentraci zúčastněných solí. Vzápětí rovněž agrochemik G. Boedecker navrhl první empirickou rovnici pro ustavení

rovnováhy na anorganických katexech. Ruští půdoznalci K.K. Gedrojc a V.A. Černov začátkem 20. století zkoumali výměnu iontů v různých typech půd a shledali, že pro kapacitu jsou rozhodující huminové kyseliny. Další nutné odkazy níže.

Schopnost půd vyměňovat kationty má zásadní význam pro látkové hospodářství terestrických ekosystémů. Kationtové živiny jsou tímto způsobem vázány do formy chráněné před vyplavováním, avšak přístupné pro rostliny tak, že po výměně za jiné kationty přejdou do půdního roztoku a mohou být přijaty kořeny rostlin nebo přemístěny. Kationty a četné jiné látky jsou tak zadržovány v koloběhu půda – rostlina a přechod do sousedních ekosystémů (např. do vody) je přinejmenším zpomalen. Výměna kationtů tak přímo ovlivňuje výživu rostlin a zasahuje do bilance a migrace hmoty v krajině. Vyměnitelné kationty dále výrazně ovlivňují důležité půdní vlastnosti: strukturu a tím vodní a vzdušný režim, půdní reakci a biologickou aktivitu. Tyto mnohostranné vlivy se uplatňují i při pedogenezi. Soubor částic různých látek, schopných zajišťovat iontovou výměnu v půdách, se v pedologii zpravidla nazývá **sorpční komplex**, někdy též podle hlavních složek s adjektivem **jílovito-humusový**.

Výměnu kationtů v půdě jako měniči ("EX") znázorňuje schéma na obr. 3-1, podle kterého ionty NH_4^+ při několikanásobném třepání zeminy s roztokem NH_4Cl v dostatečném nadbytku ekvivalentně nahradí ostatní ionty a vytěsní je do roztoku. Ionty Cl^- se prakticky nesorbují. Tím vznikne **homoionická zemina** nasycená pouze jedním iontem, zde NH_4^+ (může být též K^+ , Na^+ atd.). Jako **výměnné kationty** se konvenčně označují ty, které se vymění **opakovanou krátkodobou extrakcí (< 24 hod) zeminy** roztokem soli (plně disociované) po odečtení kationtů z rozpustných solí (např. chloridy, sírany, dusičnany, uhličitany). Sorbované výměnné kationty tvoří **kationtové obsazení (nasycení)** půdy a spolu s disociovanými ionty vodíku pak **celkovou výměnnou kapacitu** (KVK, v angličtině CEC - cation exchange capacity, v němčině KAK - Kationenaustauschkapazität), vyjádřenou v mmol

$$\frac{1}{z} \text{Me}^{z+}/\text{kg}, \text{ resp. v mmol chem. ekvivalentů/kg.}$$

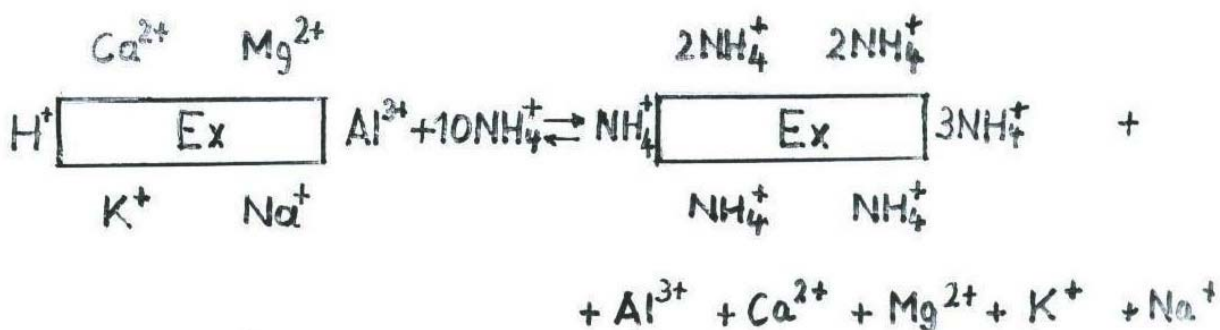
Vztažená hmotnost zeminy 1 kg se ustálila a unifikovala až se zaváděním normovaných metod ISO pro stanovení KVK. U nás se dříve výsledky týkající se KVK obvykle vztahovaly na 100 g. V této stati jsou použité hodnoty ponechány tak, jak jsou uváděny v původních pramenech, změněny jsou pouze jednotky. Dříve používaná jednotka mval (milival, miliekvivalent) je po zavedení jednotky pro látkové množství (mol) od r. 1980 nepřípustná. Hodnota KVK je závislá na složení výměnného roztoku použitého k jejímu stanovení. Zpravidla stoupá zejména s jeho hodnotou pH, a proto musí být zjištěná KVK definována pH výměnného roztoku. Obvykle se výměnná kapacita při pH 7 až pH 7,5 označuje jako

Výměnné ionty Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} a Na^{+} se v pedologii zpravidla označují jako **výměnné báze (dříve hodnota S)**, protože hodnota pH půdy se zvětšujícím se podílem těchto kationtů na jejím kationtovém obsazení stoupá. Mohou tedy být měřítkem bazicity půdy, ale o žádné báze nejde a toto označení je nekorektní. Podíl sumy výměnných bází na KVK se obvykle označuje jako **stupeň sorpčního nasycení** nebo **sycení bázemi** (BS, dříve hodnota V, v angličtině i němčině BS - base saturation, resp. Basensättigung) a běžně se vyjadřuje v procentech:

$$BS = \frac{Ca + Mg + K + Na}{KVK} \cdot 100 \quad (\%)$$

Podíl jednotlivého kationtu na KVK se označuje jako sycení tímto kationtem, např. K-sycení (%) . Všechny hodnoty sycení mohou být vztaženy jak na KVK_{pot} , tak na KVK_{ef} .

Obr. 3-1. Schéma výměny kationů v půdě jako ionexu.



3.2.2 Podstata a rozsah výměny kationtů

Nejdůležitějšími katexy v půdách jsou **jílové minerály** a **huminové látky**, zatímco **oxidy** a **hydroxidy** ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxidy Fe a Al) jsou významnější pro sorpci aniontů. Na obsahu jílových minerálů a huminových látek, velikosti jejich přístupného povrchu a druhu a velikosti jejich náboje závisí výměnná kapacita půd.

3.2.2.1 Měrný povrch

U tuhých látek se jako měrný povrch (m^2/g) označuje suma plochy všech fázových rozhraní mezi tuhou a kapalnou a tuhou a plynou fází. Určuje rozsah rozmanitých reakcí mezi fázemi, mj. i iontové výměny. Jílové minerály s roztažitelnou mřížkou (smektity, vermikulity) mají **vedle vnějšího ještě vnitřní povrch**, nacházející se mezi silikátovými vrstvami jejich krystalů. Ostatní půdní minerály mají pouze vnější povrch, jehož velikost závisí na velikosti částic. U písčité frakce je menší než $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, u prachových částic $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ až $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a u jílu $5 \text{ m}^2/\text{g}$ až $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Velikost vnitřního povrchu je nezávislá na velikosti částic. Podíl postranních ploch na celkovém povrchu vrstevnatých minerálů je většinou menší než 20 %.

Velikost měrného povrchu důležitých půdních ionexů je uvedena v tab. 3-1. Z jílových minerálů mají největší měrný povrch, $600 \text{ m}^2/\text{g}$ až $800 \text{ m}^2/\text{g}$, smektity a vermikulity. V závislosti na tloušťce krystalových lístků (5 až 10 silikátových vrstev) jde z 80 % až 90 % o vnitřní povrch. Podstatně menší je měrný povrch illitů: $50 \text{ m}^2/\text{g}$ až $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Hodnoty mezi smektitovými a illitovými se vyskytují při střídání silikátových vrstev obou minerálů. Měrný povrch kaolinitů kolísá v širokých mezích v závislosti na velikosti částic od $\text{XO m}^2/\text{g}$ při původu z živců až po 100 m^2 až 200 m^2 u drobných krystalků ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) z tropických půd. Kaolinity disponují pouze vnějším povrchem. Velký povrch v důsledku částic velmi malých rozměrů mají allofany a imogolity. Měrný povrch organické složky je velký díky pórovitosti a nelze u ní tedy rozlišit vnější a vnitřní povrch.

Průměrný měrný povrch půd kolísá v rozpětí od několika m^2 až asi do $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Vyrůstá s obsahem jílu, minerálů s roztažitelnou mřížkou a organické složky a v půdách mírného klimatického pásma je přibližně paralelní s hodnotou KVK.

Tab. 3-1. Měrný povrch, potenciální kationtová výměnná kapacita a střední hustota náboje půdních měničů (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno)

Měniče	Měrný povrch (m ² /g)	KVK pot. (mmol chem.ekv./g)	Střední hustota náboje (mmol chem.ekv./m ² × 10 ³)
Kaolinity a halloysity	10 – 150	0,03 – 0,15	2
Illity	50 – 200	0,2 – 0,5	3
Vermikulity	600 – 700	1,5 – 2,0	2,5
Smektity	600 – 800	0,7 – 1,3	1,4
Chlority	-	0,1 – 0,4	-
Goethit	50 – 170	-	-
Ferrihydrit	200 – 300	-	-
Allofany	700 – 1100	0,1 – 0,5	0,3
Huminové látky	800 – 1000	1,8 – 3,0	-

3.2.2.2 Druh nábojů a jejich hustota

Předpokladem vazby vyměnitelných kationtů je záporný náboj povrchu ionexu. Takový náboj může vzniknout dvěma různými způsoby: jednak izomorfní náhradou výšemocných kationtů v krystalové struktuře nížemocnými, jednak disociací protonů (H⁺ iontů) ze skupin –OH a –OH₂ blízkých povrchu. **Izomorfní náhrada** v silikátových vrstvách a jí podmíněný **vrstevní náboj** jsou blíže popsány v odstavci o jílových minerálech a označují se jako **permanentní náboj**. Tento náboj spočívá ve stavbě krystalové mřížky a jak náboj, tak jím vyvolaná výměnná kapacita, jsou tedy nezávislé na vnějších podmínkách.

Druhý typ náboje vzniká disociací protonů z povrchu měniče (např. při vzestupu koncentrace OH iontů v půdním roztoku), přičemž na povrchu zůstanou záporné náboje schopné přijímat kationty. Takové **funkční skupiny** reagují tedy jako slabá kyselina:



Si, Al, Fe, C představují zde nejdůležitější atomy, které jsou v poloze blízké k povrchu měniče nositeli skupin –OH a –OH₂. M⁺ je kationt z půdního roztoku, který se po disociaci protonu adsorbuje měničem. Hodnota n je 1 nebo 2.

Tyto funkční skupiny se podílejí na výměně kationtů tím spíše, čím snadněji H iont disociuje, resp. čím silnější je jeho kyselost. Se stoupající hodnotou pH půdního roztoku se postupně přidávají slaběji kyselé skupiny a podílejí se na výměně kationtů. Proto se u většiny půd se stoupajícím pH zvyšuje KVK. Disociace protonů kromě toho stoupá rovněž se zvyšující se koncentrací solí rovnovážného roztoku a rostoucím mocenstvím jeho kationtů. Záporný náboj na těchto skupinách se proto také označuje jako **závislý na pH** nebo obecněji **variabilní náboj**. Funkční skupiny tohoto druhu jsou především SiOH, AlOH, AlOH₂, FeOH, FeOH₂ a COH.

Zatímco funkční skupiny AlOH a FeOH při vyšší hodnotě pH jeden proton odštěpují, při nižším pH, tedy při vyšší koncentraci H iontů, proton přijímají a jsou tedy kladně nabité. K vyrovnaní tohoto náboje se adsorbuje aniont (A):



Jestliže se tedy se stoupajícím pH zvyšuje sorpce kationtů, sorpce aniontů roste s klesajícím pH. Kromě toho se obě sorpce zvyšují s rostoucí koncentrací solí.

Podle druhu a počtu funkčních skupin mohou tedy některé měniče při určitém pH mít záporně i kladně nabitě skupiny. Bod (pH), při kterém se počet záporně nabitých skupin **rovná** počtu kladně nabitých skupin, se nazývá **izoelektrický** a výsledný elektrický náboj a potenciál povrchu je **nulový**. Uvedené funkční skupiny mají tedy **amfoterní povahu** a udělují měniči v izoelektrickém bodu minimální chemickou aktivitu (např. rozpustnost) a tím i maximální stabilitu. Hodnota pH izoelektrického bodu je charakteristická pro určitý ionex.

Z poměru jsoucího náboje měniče, způsobujícího iontovou sorpci a jeho měrného povrchu lze zjistit (plošnou) **hustotu náboje** v mmol chem.ekv./m² resp. mmol $\frac{1}{z} Me^{z+} / m^2$ (popř. cm²):

illity > vermikulity > smektity od 3,0 do 1,4.10⁻³ mmol chem. ekv./m². Ionexy s nízkým nábojem mohou mít relativně vysokou hustotu náboje, jestliže mají jen malý měrný povrch (např. kaolinity).

3.2.2.3 Jílové minerály

Jílové minerály jsou jedny z nejdůležitějších produktů zvětrávání hornin (především magmatitů a metamorfitů) a jsou významnou složkou většiny sedimentů a půd. Jsou to více či méně dobře krystalované alumosilikáty obsahující OH– skupiny. Nejčastěji tvoří lístkovité

krystaly a patří tedy, podobně jako slídy, mezi fylosilikáty s vrstevnatou stavbou krystalové mřížky. Průměr lístků je zpravidla $< 2 \mu\text{m}$, tloušťka 2 nm až 50 nm.

Jílové minerály s vrstevnatou stavbou důležité pro půdy se podle typu vrstevnatosti, druhu obsazení mezivrstevních prostor a velikosti celkového náboje pro jednotku podle chemického vzorce dělí do skupin: kaolinity, smektity, vermikulity, slídy a chlority (tab.3-2).

Tab. 3-2. Třídění jílových minerálů s vrstevnatou strukturou obvyklých v půdách (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno)

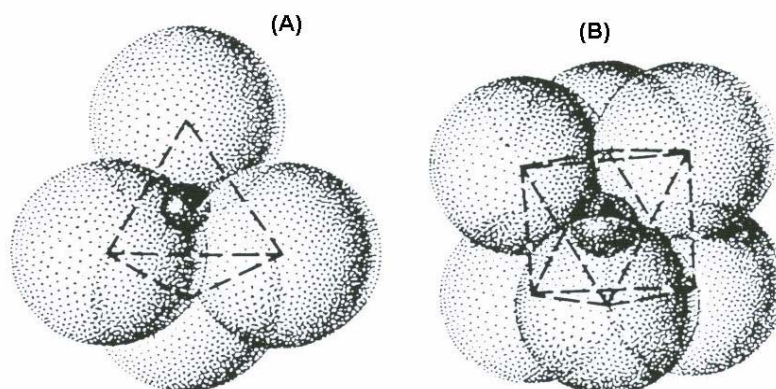
Typ vrstev	Mezivrstevní obsazení	Záporný náboj ¹⁾	Skupina
1 : 1 – nebo dvouvrstvé minerály $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	žádné	≈ 0	kaolinitu
2 : 1 – nebo třívrstvé minerály $\text{Si}_4^{2)}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	jednotlivé kationy holé nebo hydratované	0,2 – 0,6 0,6 – 0,9 1,0	smektitů vermikulitů slíd
	hydroxidová vrstva	variabilní	chloritů

¹⁾ pro polovinu vzorcové jednotky

²⁾ zčásti Al

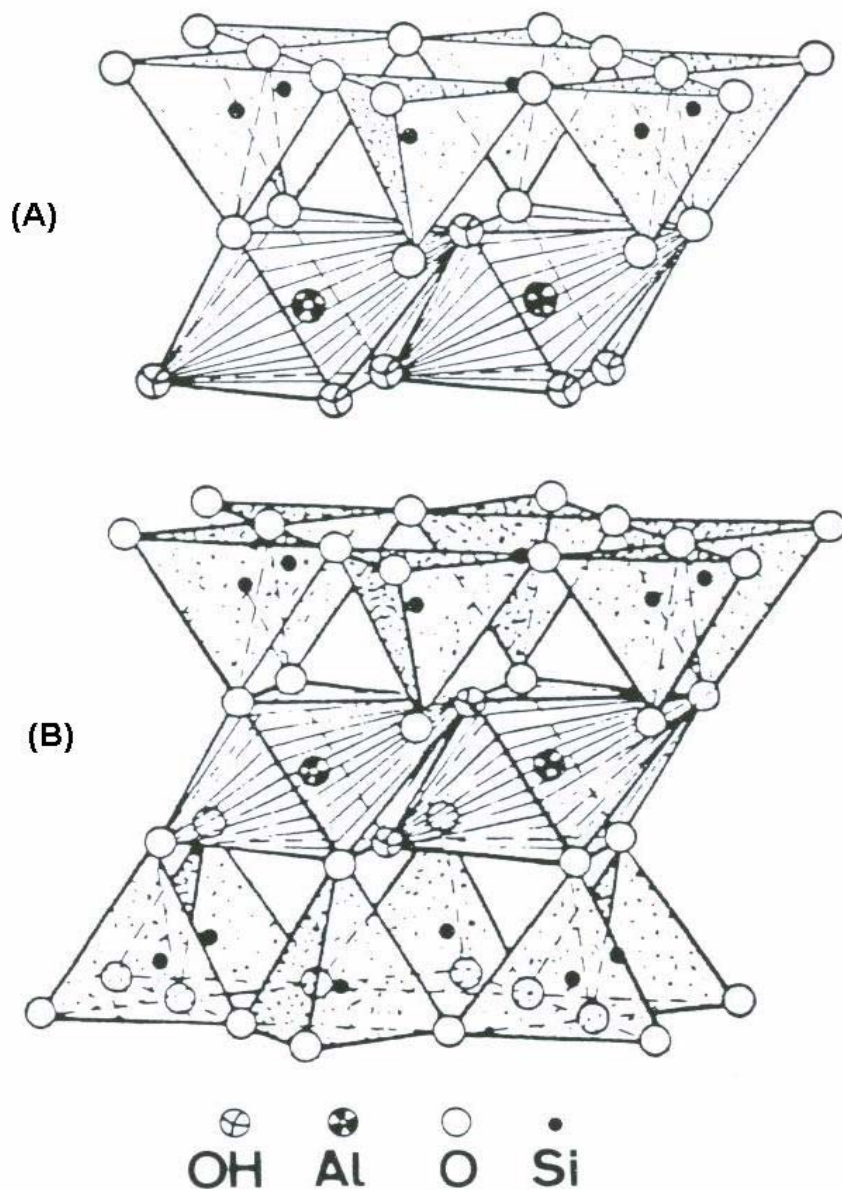
Krystaly jílových minerálů sestávají z vrstev těsně uspořádaných iontů O^- a OH^- (ligandy), v jejichž meziprostorech jsou umístěny relativně menší centrální kationty, jako Si, Al, Fe a Mg, které neutralizují záporné náboje ligandů. Menší z centrálních kationtů, Si a zčásti Al, mají za nejbližší sousedy 4 ionty O^- a tedy koordinační číslo 4, zatímco Fe, Mg a zčásti Al sousedí s 6 ionty O^- nebo OH^- a mají tedy koordinační číslo 6. Střední O^- nebo OH^- iontů tedy v prvním případě po myšleném spojení vytvářejí **tetraedr** se vzorcem $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ a v druhém případě **oktaedr** se vzorcem $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}) (\text{O}, \text{OH})_6$, (obr. 3-2).

Obr. 3-2. modely struktury SiO_4 – tetraedru (A) a $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ – oktaedru (B). Větší koule představují O-ionty a OH-ionty, menší koule centrální kationy: Si v tetraedru a Al v oktaedru. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



Všechny středy tetraedrů jsou obsazeny centrálními ionty, u oktaedrů mohou být obsazeny všechny středy (3/3) nebo jen 2/3 z celkového počtu. V tom případě chybí každý třetí středový iont. Minerály se všemi obsazenými středy oktaedrů jsou **trioktaedrické** (např. biotit), s 2/3 obsazených středů **dioktaedrické** (např. muskovit). Mezi oběma koncovými členy však existují přechody.

Tetraedry nebo oktaedry jsou ve vrstevnatých silikátech svázány společnými ionty O^- nebo OH^- do vrstev. Vrstvy tetraedrů a oktaedrů jsou navzájem spojeny společnými ionty O^- a podle jejich posloupnosti se rozlišují **dvouvrstvé (1 : 1) minerály** s pravidelným střídáním vždy jedné vrstvy oktaedrů a tetraedrů a **třívrstvé (2 : 1) minerály** se sledem vrstev: tetraedry-oktaedry-tetraedry (tab. 3-2, obr. 3-3).



Obr. 3-3. Uspořádání vrstev tetraedrů a oktaedrů ve dvouvrstvých (A) a třívrstvých (B) minerálech. O-ionty a OH-ionty jsou značně zmenšeny kvůli zviditelnění tetraedrů a oktaedrů. Ve skutečnosti jsou tak velké, že zcela zakrývají centrální kationty. (Jasmund K., Lagaly G., l.c.).

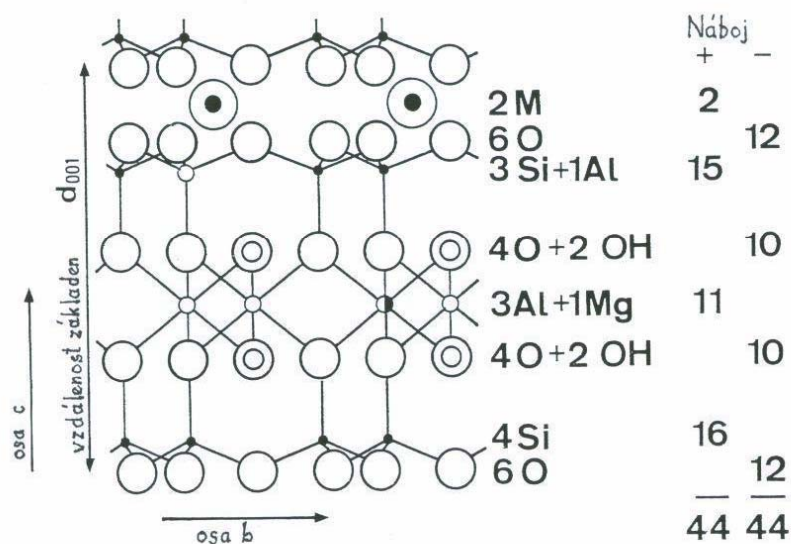
Každá taková posloupnost se označuje jako **silikátová vrstva**. Její stavba se periodicky opakuje nejen ve směru kolmém k vrstvám, ale i uvnitř vrstev ve dvou zbývajících směrech. U dvouvrstvých minerálů jsou vrstvy navzájem vázány zejména vodíkovými můstky, u třívrstvých pak vloženými kationty nebo kladně nabitými vrstvami hydroxidů vloženými mezi záporně nabitě silikátové vrstvy. Jeden krystal – lupínek je tak složen z 10 až 40 silikátových vrstev. Vzdálenost základů dvou silikátových vrstev (d_{001}) lze zjistit rentgenograficky a je charakteristická pro daný minerál, ovšem v určitém srovnatelném stavu, např. nasycení Mg apod.

Tam, kde je uvnitř silikátové vrstvy kladný náboj všech centrálních kationtů stejný jako záporný náboj všech aniontů (O a OH), je silikátová vrstva bez náboje. Takový případ nastane např. při obsazení všech center v tetraedrech Si a u trioktaedrických minerálů obsazením center oktaedrů Mg nebo u dioktaedrických Al. Základní buňka je tak elektroneutrální, jako např. u dioktaedrického třívrstvého minerálu **pyrofylitu** $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ a u trioktaedrického třívrstvého **mastku** $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, které se však v půdách vyskytují jen vzácně.

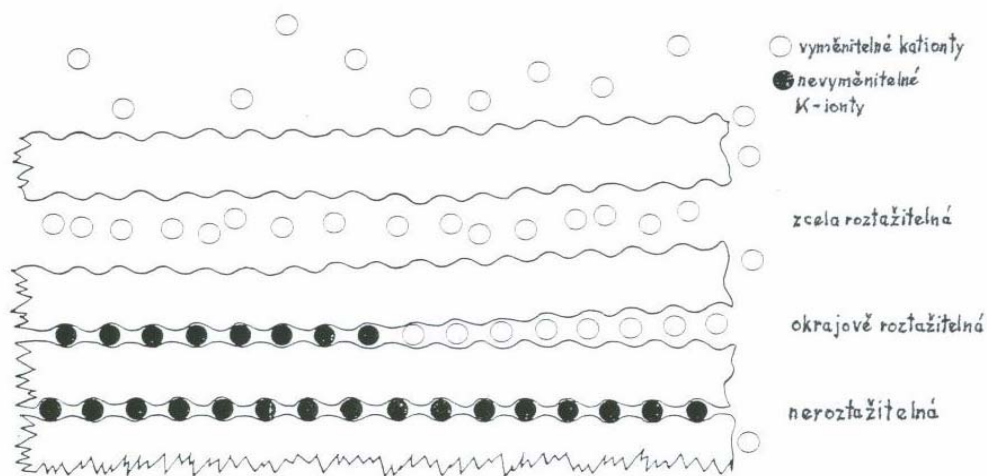
Většinou však již při vzniku jílového minerálu dochází k **izomorfní záměně** středových kationtů jinými, rozměrově podobnými, ale nábojem odlišnými kationty a je-li jejich kladný náboj nižší než odpovídá principu elektroneutrality základní buňky (např. $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ v tetraedrech nebo $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ v oktaedrech), vzniká deficit kladných nábojů. Protože počet O^- popř. OH^- iontů je stálý, vznikne tak nadbytečný záporný náboj. Výsledný náboj silikátové vrstvy je dán druhem a počtem izomorfních náhrad a u jílových minerálů půd je **vždy záporný**. Nadbytečný negativní náboj je kompenzován pozitivním nábojem kationtů nebo pozitivně nabitými vrstvami hydroxidů umístěnými mezi silikátovými vrstvami, čímž je též zajišťována jejich soudržnost. Její síla roste s nábojem, resp. s hustotou kationtové mezivrstvy. U většiny třívrstvých minerálů je však tak malá, že kationty jsou většinou **hydratovány** a silikátové vrstvy se **bobtnáním oddalují**. Míra bobtnání je závislá na náboji a druhu kationtů v mezivrstevním prostoru a je jedním z rozlišovacích znaků třívrstvých jílových minerálů. Je-li mezi silikátovými vrstvami vložena vrstva hydroxidů, jako např. u **chloritů**, minerál nemůže bobtnat (nedochází k hydrataci).

Příklad situace v rozložení nábojů v základní buňce dioktaedrického třívrstvého minerálu uvádí obr. 3-4. Silikátová vrstva jedné poloviny základní buňky má 42 kladných a 44 záporných nábojů, jejichž přebytek je kompenzován 2 jednomocnými kationty umístěnými mezi silikátovými vrstvami.

Obr. 3-4. Model základní buňky dioktaedrického třívrstvého minerálu složení $M_2(Al_3Mg)(Si_7Al)O_{20}(OH)_4$ (M – jednomocné mezivrstevní kationy). (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).

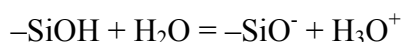


Vzdálenost silikátových vrstev též závisí na kationtech umístěných mezi nimi. Kationty K^+ svým průměrem dobře zapadají do miskovitého prostoru mezi 6 ionty O- ve vrstvě tetraedrů a vrstvy jsou přiblíženy. Výměnou K^+ za Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ nebo H^+ se vrstvy oddálí. Jejich novou náhradou ionty K^+ dojde opět ke sblížení, které je často tak intenzivní, že **část draslíku je takto fixována do rostlinám nepřístupné vazby**. Podobně se chovají i ionty NH_4^+ (viz analytická chemie) a v laboratoři se mohou vyskytnout i vzorky zemin vzdorující běžné kjeldahlizaci, která nestačí rozrušit veškeré silikátové vrstvy jílových minerálů a **fixované ionty NH_4^+ tak mohou uniknout stanovení** (obr. 3-5).



Obr. 3-5. Schéma třívrstvého minerálu s neroztažitelnou, částečně (okrajově) roztažitelnou a zcela roztažitelnou (vermikulitickou nebo smektitickou) vrstvou. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).

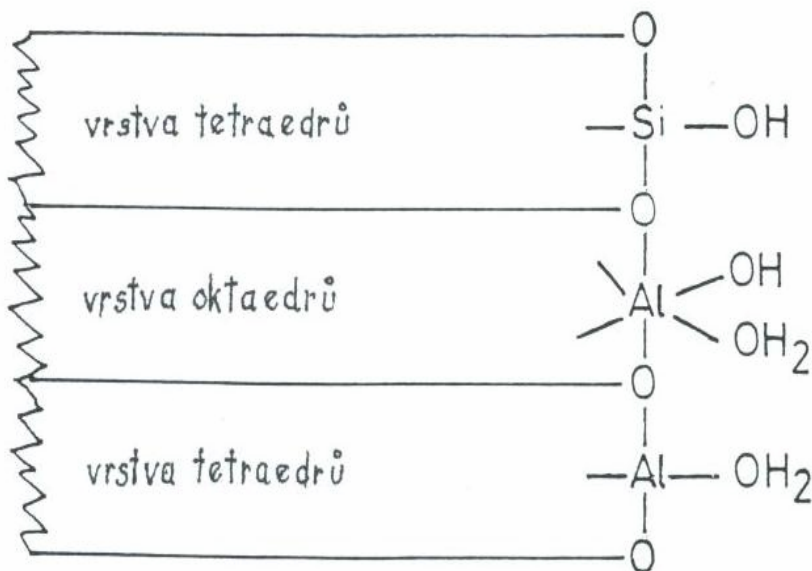
Jak již bylo uvedeno, u jílových minerálů je slabý variabilní náboj (závislý na pH) lokalizovaný na postranních plochách krystalků. Je to důsledek polarizace atomů O ve skupinách -OH a -OH_2 středovými atomy Si nebo Al, která způsobuje disociaci protonů (obr. 3-6), zvyšující se s pH a koncentrací kationtů v roztoku. Např. disociace H^+ iontů skupiny -SiOH probíhá podle rovnice:



Protože hodnota pK je cca 8, dochází k disociaci ve větší míře až v alkalické oblasti, zatímco příspěvek k sorpční kapacitě v rozpětí hodnot pH 5 až pH 7 je malý. Silnější aciditu vykazují tetraedricky a oktaedricky vázané skupiny -AlOH_2 , vyskytující se hojně v **allofanech** a **imogolitech**. Tyto minerály jsou vodnaté alumosilikáty obecného vzorce $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, které nemají vrstevnatou strukturu a disponují výlučně variabilním nábojem. Jejich izoelektrický bod kolísá mezi pH 6 až pH 7 a je též silně závislý na koncentraci solí. Nejsou v půdách příliš hojné, protože vznikají zejména zvětráváním vulkanických skel.

Výměnná kapacita **kaolinitů** a **halloysitů** je většinou velmi nízká kvůli nepřístupným mezivrstevním prostorům a je dána jednak variabilním nábojem na postranních plochách, jednak málo významným permanentním nábojem vzniklým izomorfní náhradou středových kationtů v mřížce na spodových plochách krystalů.

Obr. 3-6. Amfoterní skupiny na postranních plochách krystalků jílových minerálů. (Scheffer, Schachtschabel 1976, upraveno).



U zcela roztažitelných třívrstevných **smektitů** a **vermikulitů** jsou všechny kationty vázané permanentním nábojem vyměnitelné, takže permanentní náboj se přibližně rovná KVK. Tak např. významný dioktaedrický minerál ze skupiny smektitů, **montmorillonit**, má KVK kolem 107 mmol chem. ekv./100 g, nebo trioktaedrický **vermikulit**, díky podstatně vyšší izomorfní substituci, má KVK přibližně 182 mmol chem. ekv./100g. Relativní příspěvek variabilního náboje do KVK je velmi malý.

Třívrstvé dioktaedrické **illity** ze skupiny slíd sice mají zřetelně vyšší permanentní náboj než roztažitelné minerály, avšak nehydratované mezivrstevní kationty jsou nevyměnitelné, protože vrstvy jsou neroztažitelné. Výměna iontů tedy probíhá pouze na vnějších bazálních plochách krystalků a KVK je tudíž podstatně nižší než u roztažitelných třívrstevných minerálů. Oproti tomu hustota náboje na plochách přístupných výměně je kvůli malému měrnému povrchu zřetelně vyšší.

3.2.2.4 Oxidy Si, Al a Fe

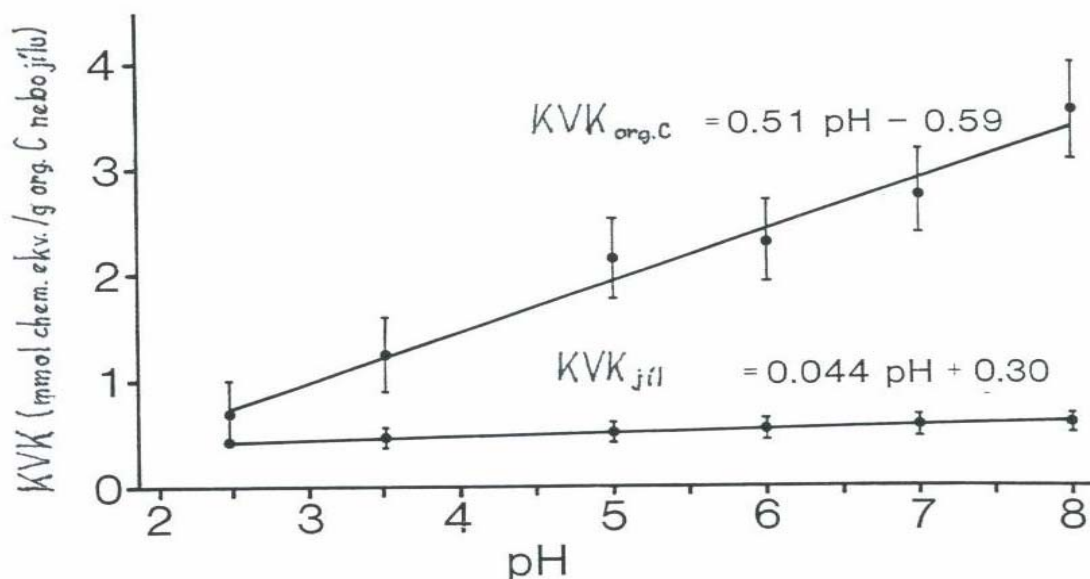
Oxidy a hydroxidy Si, Al a Fe disponují výlučně variabilním nábojem, tzn. že k výměně kationtů přispívají pouze disociací protonů na skupinách M–OH a M–OH₂ (M = Si, Al, Fe). Jako u jílových minerálů, doplňují i zde koordinaci skupiny –OH a –OH₂. To platí i pro čisté

oxidy, např. pro **hematit**, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jehož povrch je rovněž pokryt skupinami $-\text{OH}$ a $-\text{OH}_2$. Izelektrický bod **amorfního** SiO_2 leží u pH 3 až pH 4 a při pH 7,0 vykazuje KVK (11 – 34) mmol chem. ekv./100 g. **Syntetické oxidy Al a Fe** mají izoelektrický bod při pH 8 až pH 9, mají tedy při pH půdy převážně kladný náboj a mohou fungovat jako měniče aniontů. V půdách však díky specifické sorpci (odst. 3.3.1.2) u oxidů Al a Fe zpravidla dochází ke snížení izoelektrického bodu až o několik jednotek pH. Pro sorpci iontů alkalických zemin a alkálií mají malý význam. **Fe-oxidy** jsou však významné svou schopností vázat různé těžké kovy, sorpce roste s povrchem částic a hodnotou pH a dochází k ní již pod izoelektrickým bodem. U **syntetického goethitu** ($\alpha\text{-FeOOH}$) při stejném pH stoupá v řadě $\text{Mn} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Cu}$ v celkovém množství (0,05 – 0,4) mmol/g. S růstem částic FeOOH mohou být tyto ionty uzavřeny a ireverzibilně fixovány.

3.2.2.5 Organická složka

Humínové látky v H-formě mají vlastnosti slabých kyselin. Jejich záporný náboj a tím schopnost sorpce kationtů vzniká disociací karboxylových $-\text{COOH}$ skupin a fenolických, enolických a popř. i alkoholických $-\text{OH}$ skupin. Tento náboj má tedy výlučně **variabilní povahu**. Acidita skupin klesá v uvedeném pořadí a u samotných karboxylových skupin kolísá v širokých mezích (pK cca 3 až pK 8). Střední kyselost $-\text{COOH}$ skupin je podobná jako u kyseliny octové, tedy pK 4 až pK 5, a protože u $-\text{OH}$ skupin je podstatně slabší, mají karboxylové skupiny největší podíl na KVK organické půdní složky (obr. 3-7).

Obr. 3-7. KVK jílové frakce a organické složky ornice 60 půd Wisconsinu v závislosti na pH vyluhovacích roztoků obsahujících Ba. (Helling Ch.S., Chesters G., Corey R.B., l.c.).



KVK_{pot} dobře rozložené organické substance v půdách kolísá mezi (180 – 300) mmol chem. ekv./100g a je zřetelně vyšší než u jílových minerálů. Ještě větší je KVK_{pot} izolovaných frakcí huminových látek, u fulvokyselin zpravidla vyšší (500 – 750) mmol chem. ekv./100 g než u huminových kyselin, (300 – 500) mmol chem. ekv./100 g. Vedle pH závisí KVK na vazební energii a tedy na druhu kationtů.

3.2.2.6 Půdy

Nábojová situace půd je dána hlavně druhem a množstvím různých měničů a jejich vzájemným působením. Výsledný náboj půd s převládajícími třívrstevnými minerály, což je častý případ půd mírného klimatického pásma, je v celém rozsahu vyskytujících se hodnot pH 3 až pH 8 záporný, protože tento náboj je vždy větší než kladný. Variabilní náboj těchto půd je v podstatě způsoben organickou složkou a je proto soustředěn převážně v humusovém horizontu, jehož KVK zřetelně stoupá, jestliže se zvyšuje pH.

Oproti tomu je společným znakem půd s vysokým obsahem allofanu (andisoly) nebo půd bohatých kaolinitem a Fe-oxidy (oxisoly) to, že jejich izoelektrický bod, zejména ve spodině, leží v mírně až slabě kyselé oblasti. V kyselém prostředí tyto půdy sorbují více aniontů (např. NO_3^-) než kationtů. V humusovém horizontu je izoelektrický bod snížen záporně nabitou organickou složkou a tím může v měřitelném množství dojít k sorpci kationtů.

U obou skupin půd je však rozdílná velikost náboje. KVK_{pot} půd bohatých na allofan může díky velkému počtu funkčních skupin allofanu stoupnout až na 500 mmol chem.ekv./kg, zatímco u oxisolů zřídka dosáhne 100 mmol chem.ekv./kg. V druhém případě je permanentní náboj dvouvrstevných minerálů a jejich záporný variabilní náboj spolu se stejným nábojem oxidů velmi malý, protože hodnota pH těchto půd se často blíží izoelektrickému bodu. Zvýšení pH těchto půd současně zvýší KVK_{ef} a tím též schopnost vázat kationtové živiny.

3.2.3 Elektrická dvojvrstva na katexech

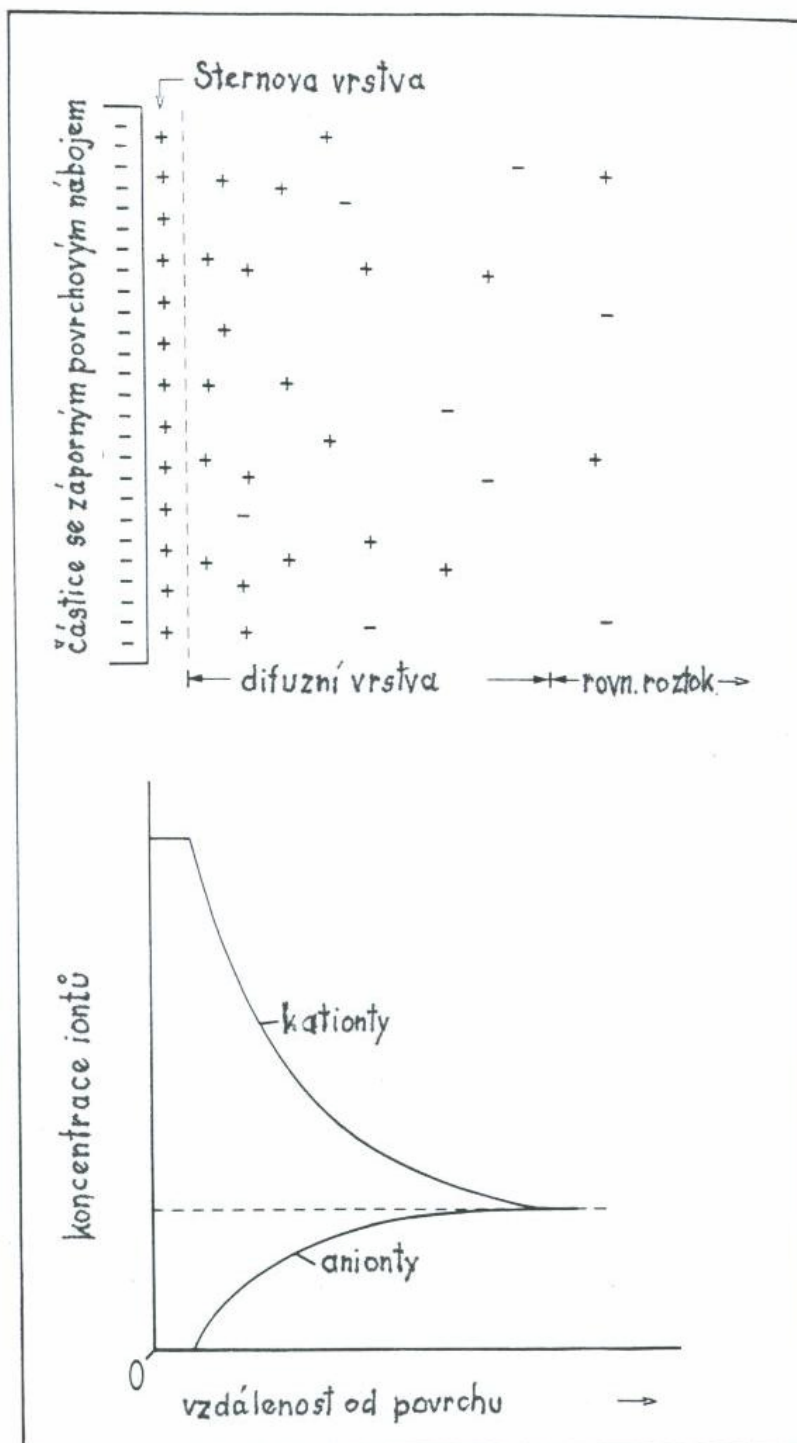
Záporný náboj ionexu se kompenzuje ekvivalentním množstvím kationtů (**protiiontů**). Ty jsou spolu s molekulami vody shromážděny na povrchu měniče jako kladně nabitá vrstva, která spolu s jeho záporným nábojem vytváří **elektrickou dvojvrstvu**, ve které existuje elektrické pole. Její kladně nabitá část, **kationtový povlak** a vodná fáze půdy nacházející se již mimo vliv náboje měniče a tím jeho elektrického pole, **rovnovážný roztok**, na sebe vzájemně působí. V půdách je většinou rovnovážný roztok totožný s **půdním roztokem**.

Koncentrace kationtů v dvojvrstvě je, podle hustoty náboje, o 2 až 3 řády vyšší (až cca 2 mol chem.ekv./l) než v rovnovážném roztoku (0,001 – 0,01) mol chem.ekv./l. Sorbované kationty mají tedy snahu difuzí do rovnovážného roztoku vyrovnat rozdíl koncentrací, avšak proti tomu působí přitažlivost nabitého povrchu. Kolem měniče tak vzniká iontový roj, jehož hustota s rostoucí vzdáleností klesá a lze hovořit o **iontové atmosféře**.

Na rozdíl od kationtů jsou anionty záporně nabitou plochou ionexu odpuzovány a jejich koncentrace v dvojvrstvě je menší než v rovnovážném roztoku. Situace je znázorněna na obr. 3-8, ionty bez hydratačního obalu molekul vody. Podle spojeného modelu podle Sterna a Gouye sestává vrstva kationtů jednak z pevněji přitahované uspořádané části bezprostředně na povrchu měniče (**Sternova vrstva**) s vysokou koncentrací, jednak z volnější, difuzní části (**difuzní, Gouyova vrstva**), v níž koncentrace kationtů se vzdáleností exponenciálně klesá. Oproti tomu koncentrace aniontů je se Sternově vrstvě prakticky nulová a v difuzní vrstvě s rostoucí vzdáleností zvolna stoupá (**negativní sorpce aniontů**). Tam, kde koncentrace kationtů a aniontů dosáhne stejné hodnoty, začíná rovnovážný roztok. K vyrovnání náboje aniontů se v difuzní vrstvě nachází ekvivalentní množství kationtů (adsorpce solí), které **nejsou protiionty**. Suma protiiontů (výměnná kapacita) se získá z rozdílu mezi kationty a anionty v dvojvrstvě, kterému odpovídá difference mezi plochami pod křivkou koncentrace kationtů a křivkou koncentrace aniontů.

Tloušťka dvojvrstvy je proměnlivá. Klesá s rostoucí koncentrací rovnovážného roztoku. Při stejné koncentraci je u vícemocných kationtů tenčí než u jednomocných. Vícemocné kationty se hromadí ve Sternově vrstvě, protože se pevněji adsorbují než jednomocné (zejména Na^+). Chybí-li tedy v iontovém obsazení Na, je difuzní vrstva jen slabě vyvinutá. Ta se smršťuje i tehdy, není-li v půdě dostatek vody k plné hydrataci kationtů. Rozpínání a smršťování dvojvrstvy jsou zpravidla plně reverzibilní a zčásti příčinou bobtnání a smršťování, koagulace a peptizace půd.

Obr. 3-8. Distribuce iontů (nahore) a křivky koncentrace (dole) iontů v elektrické dvojvrstvě a okolí katexu podle spojených modelů Sterna a Gouye. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



3.2.4 Vztahy mezi složením kationtového obsazení ionexu a rovnovážného roztoku

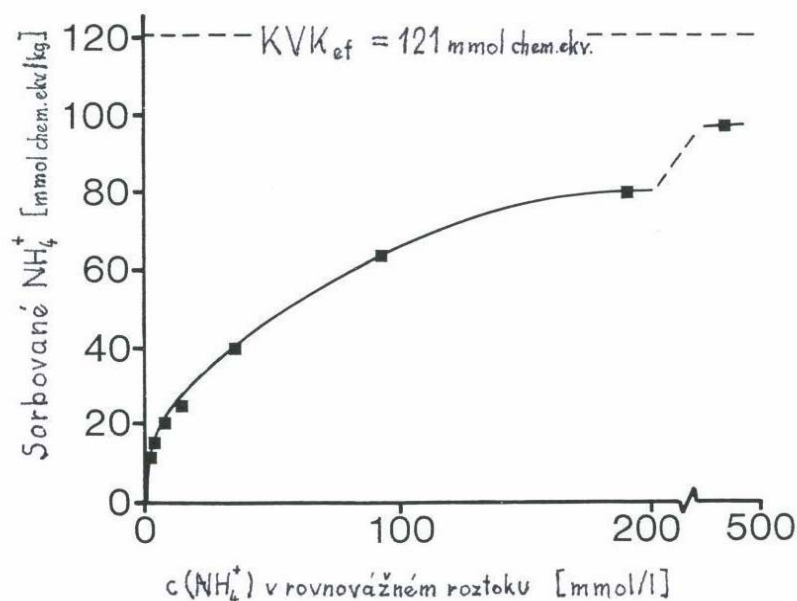
3.2.4.1 Všeobecně

Při rovnovážném stavu je složení kationtového obsazení podle určitých pravidel spjato se složením rovnovážného roztoku. Pro jednotlivý kation platí, že jeho podíl na obsazení kationy roste s jeho koncentrací v rovnovážném roztoku. Přivede-li se např. zemina do rovnovážného stavu s roztoky NH_4Cl o stoupající koncentraci, vyměňuje se postupně stále více NH_4^+ za půdní kationty (obr. 3-9). Obecně se stoupající koncentrací rovnovážného roztoku **klesá** relativní výměna. Celková výměna se asymptoticky blíží konečné hodnotě rovné KVK_{ef} .

Uvedený pokus zároveň ukazuje, že při kationtové výměně každý ze současně přítomných kationtů si vzájemně konkuruje o výměnná místa. Tato situace je v půdách běžná. Konkurenční schopnost různých kationtů je různá podle jejich vlastností a druhu měniče a způsobuje, že podíl jistého kationtu na kationtovém obsazení nezávisí jen na jeho podílu v rovnovážném roztoku, ale i na konkurenční schopnosti vůči ostatním kationtům. Zpravidla se podíly kationtů v obsazení a v rovnovážném roztoku liší a měniče tedy některé kationty selektivně preferují.

Např. ve slabě kyselé mulové rendzině je podíl Ca na obsazení kationtů vyšší (95 % rel.) než v půdním roztoku (83 % rel.) a podíl Na, vzdor 10 % rel. v roztoku, je na obsazení jen 0,2 % rel. U silně kyselé hnědé půdy ovládá kationtové obsazení Al (73 % rel.) upřednostněný tak silně, že syčení Ca klesá z 20 % rel. v roztoku na 15 % rel. v obsazení (tab. 3-3).

Obr. 3-9. Závislost sorpce NH_4^+ - iontů na jejich koncentraci v rovnovážném roztoku v ornici hnědozemě na spraši s $\text{KVK}_{\text{ef}} = 121 \text{ mmol chem.ekv./kg}$, sestávající z 115 Ca, 3,0 Mg, 2,5 K a 0,9 Na mmol chem.ekv./kg. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



Tab. 3-3. Absolutní a relativní (%) složení rovnovážného půdního roztoku (mmol chem. ekv./l) a obsazení kationy (mmol chem.ekv./kg), (výluh roztokem NH_4Cl $c = 1 \text{ mol/l}$) v humusovém horizontu slabě kyselé (pH 6,1) mulové rendziny a silně kyselé (pH 3,2) hnědé půdy. (Ulrich, in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno)

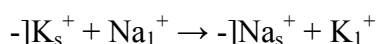
Kationt	Al	Ca	Mg	Na	K	H	Σ
Mulová rendzina							
Půdní roztok (mmol chem.ekv./l)							
Absolutně	0	2,86	0,16	0,17	0,04	0	3,23
Relativně	0	89	5	5	1	0	100
Obsazení kationty (mmol chem.ekv./kg)							
Absolutně	0	4,29	17	1	6	0	453
Relativně	0	95	3,5	0,2	1,3	0	100
Hnědá půda							
Půdní roztok (mmol chem.ekv./l)							
Absolutně	0,18	0,94	0,22	0,30	0,33	2,24	4,21
Relativně	4	22	5	7	8	54	100
Obsazení kationty (mmol chem.ekv./kg)							
Absolutně	102	22	3	1	4	11	143
Relativně	72	15	2	1	3	7	100

Výměnné rovnováhy jsou reverzibilní a na vnějších a u smektitů i na vnitřních plochách se většinou ustavují velmi rychle, pokud je k dispozici dostatek vody k nabobtnání. V přírodě tedy nedostatek vody může výměnu zpomalit. U omezeně bobtnatelných měničů např. vermikulitů a částečně roztažitelných illitů se výměna protahuje kvůli pomalé difuzi kationtů do mezivrstevních prostorů. To platí zejména pro pevně ulpívající ionty jako K^+ nebo Ca^{2+} .

3.2.4.2 Rovnice výměny kationtů a další výpočty

Matematická formulace reakční rovnováhy mezi snadno zjistitelným složením rovnovážného roztoku a obsazením kationtů na ionexu umožňuje např. v závlahových oblastech předpovědět změny obsazení při zavlažování vodou určitého složení a možné změny půdních vlastností, např. struktury.

Pro jediný kationt lze vztah mezi adsorbovaným množstvím a koncentrací v rovnovážném roztoku popsat adsorpčními rovnicemi (rovnícemi izoterm), např. **Freundlichovou** (viz níže). Při úvaze o dvou nebo více vzájemně si konkurujících kationtech lze výměnu považovat za jednoduchou chemickou reakci ve vodném roztoku, použít **zákon o působení aktivní hmoty** (zákon chemické rovnováhy, Guldbergův-Waagův) a obdržet rovnovážnou konstantu. V dalším textu je tato konstanta kvůli odlišení od iontů K^+ vždy označena symbolem k , i když její číselná hodnota může být – podle formulace – různá. Pro výměnu dvou rovnocmocných kationtů, např. Na^+ a K^+ (s...solidus, tuhá fáze, l...liquidus, kapalná fáze):



v rovnovážném stavu platí:

$$\left(\frac{c_{Na}}{c_K} \right)_s = k_{\frac{Na}{K}} \cdot \left(\frac{c_{Na}}{c_K} \right)_l, \quad (3-3)$$

kde:

c ... koncentrace

$k_{\frac{Na}{K}}$ rovnovážná konstanta

Hodnota konstanty > 1 znamená přednostní adsorpci Na^+ , hodnota < 1 naopak preferenci K^+ .

Je-li $k_{\frac{Na}{K}} = 1$ adsorbují se Na^+ a K^+ stejně silně.

Při koncentracích vyšších než cca 10^{-3} mol/l je nutné místo koncentrací dosadit jejich aktivity a:

$$\left(\frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{K}}}\right)_s = k_{\frac{\text{Na}}{\text{K}}} \cdot \left(\frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{K}}}\right)_1 \quad (3-4)$$

Aktivita při $c > 10^{-3}$ mol/l je nižší než koncentrace, protože zejména vícemocné ionty se se stoupající koncentrací vzájemně ovlivňují. Rozdíl mezi aktivitou a (efektivní koncentrace) a koncentrací c lze vyjádřit aktivním koeficientem f ($a = f \cdot c$; $0 < f < 1$), roste s iontovou silou roztoku (I), která se opět zvyšuje se stoupající koncentrací a nábojem ze všech zúčastněných iontů i:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Použití termodynamicky exaktní rovnice výměny iontů (3-4) naráží obecně na to, že lze vypočítat pouze aktivity kationtů v rovnovážném roztoku, ale adsorbovaných kationtů ne. Proto se namísto aktivit pro adsorbované kationty většinou používají adsorbovaná množství (v mmol chem. ekv./kg):

$$\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right)_s = k_{\frac{\text{Na}}{\text{K}}} \cdot \left(\frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{K}}}\right)_1 \quad (3-5)$$

Protože tento výraz jen nedostatečně nahrazuje aktivity, rovněž k v rovnici (3-5) většinou není konstantní, mění se více či méně se stupněm syčení jednotlivými zúčastněnými kationty a je tak jen při stejném stupni syčení přibližně "půdně specifická". Její proměnlivost se uskutečňuje hlavně rozdílnými vlastnostmi kationtů (mocenství, rozměr) a měničů; oba faktory ovlivňují např. rozdělení kationtů do Sternovy a difuzní vrstvy. Kvůli této variabilitě je lépe označovat k jako **výměnný nebo selektivní koeficient**; je bezrozměrný.

Protože v půdách většinou probíhají výměnné reakce kationtů o různém mocenství, byly činěny četné pokusy zlepšit rovnice výměny pro heterovalentní kationty tak, aby rovnovážná konstanta byla konstantní v co možná nejširší oblasti. Sem patří např. náhrada aktivity adsorbovaných kationtů jejich ekvivalentními podíly, které jsou považovány za funkci aktivity. Často je užívána **Gaponova rovnice**, ve které se aktivita vícemocných kationtů v roztoku umocňuje reciprokým mocnitelem jejich mocenství (tzv. **redukovaný poměr**

aktivit) a adsorbované množství se vztahují na jednotku hmotnosti měniče. Pro kationtovou výměnu $=]Ca^{2+}_s + 2Na^+_1 \rightarrow =]2Na^+_s + Ca^{2+}_1$ má Gaponova rovnice formu:

$$\left(\frac{Na}{Ca}\right)_s = k_{\frac{Na}{K}} \cdot \left(\frac{a_{Na}}{\sqrt{a_{Ca}}}\right)_1 \quad (3-6)$$

Gaponův koeficient pro Na-Ca [rozměr(mol/l)^{-1/2}] je relativně konstantní pro kationtové obsazení půd s obsahem Na, takže se např. v Kalifornii jeho pomocí dalo dostatečně přesně předpovědět Na-nasycení z koncentrací Na a (Ca + Mg) v závlahových vodách. Naopak, Gaponův koeficient pro iontový pár K-Ca v oblasti sycení K mnohých půd s (2 : 1) minerály, zejména s okrajově roztažitelnými illity a příbuznými, silně závisí na sycení K, protože tyto minerály disponují výměnnými místy s vysokou afinitou pro K. Proto je K v této oblasti sycení adsorbován přednostně proti Ca. Podobné platí pro iontové páry s třímocnými kationty.

Pro typologii půd se zvýšeným obsahem rozpustných solí se používají další vztahy, vystihující rovnovážný stav výměny iontů mezi půdním roztokem a sorpčním komplexem, např. Na/Ca, Na/(Ca+Mg), popř. sycení sodíkem V_{Na} v %.

Poměr adsorpce sodíku z půdního roztoku (sodium adsorption ratio, SAR):

$$SAR = [Na^+]/([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])^{1/2} \quad [\text{mmol chem.ekv./l}]$$

Nasycenost sorpčního komplexu sodíkem (exchangeable sodium percentage, ESP, V_{Na} [%]).

Již při ESP 5 % se začíná zhoršovat fyzikální stav půd, při hodnotě nad 15 % a při nízké koncentraci rozpustných solí probíhá peptizace půdních koloidů, destrukce půdní struktury, zasucha tvorba tvrdého škraloupu a další nepříznivé průvodní děje. Příčinou je mj. skutečnost, že za přítomnosti dostatečného množství vody je tloušťka elektrické dvojvrstvy při nasycení Na^+ dvojnásobná oproti dvojvrstvě při nasycení Ca^{2+} , což vede k dispergaci jílu, objemovým změnám atd., zejména při nízké koncentraci vnějšího roztoku. V přírodě nepříznivý jev se v laboratoři využívá k dispergaci vzorků zemin na elementární částice např. při zrnitostním nebo mineralogickém rozboru (viz Bulletin NRL č.3/2005).

Při posuzování vhodnosti závlahové vody se vedle dalších chemických ukazatelů sleduje též poměr $Na^+/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ a obsah aniontů SO_4^{2-} , Cl^- a CO_3^{2-} . Např. při převládajícím aniontu SO_4^{2-} by hodnota uvedeného poměru neměla překročit 2, jinak hrozí nebezpečné zasolování. Podrobnost viz ČSN 75 7143 popř. ČSN 83 0634 (1.c.).

3.2.4.3 Vliv mocenství a hydratace kationtů

Výsledky experimentálního sledování relativní výměny 1-, 2-, 3- a 4- mocných kationtů různých autorů (na NH_4^+ -smektitu) ukázaly, že výměnná síla kationtů stoupá jednak v řadě (periodě) s rostoucím mocenstvím, tedy např. $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+} (< \text{Th}^{4+})$, jednak ve skupině prvků se stejným mocenstvím, tedy např. $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Vliv mocenství (**efekt mocenství**) vyplývá ze stoupajícího přitahování kationtu záporným nábojem měniče s rostoucím nábojem kationtu.

Vliv velikosti iontu lze odůvodnit takto: při stejném náboji je kationt vázán tím pevněji, čím více se může přiblížit povrchu, protože tak postupuje do stále silnějšího elektrického pole. Kationt se však může zápornému náboji měniče přiblížit tím víc, čím je ve vodném roztoku menší. Ve zředěných roztocích jsou kationty efektivně několikanásobně větší než v krystalech, protože přitahují dipóly molekul vody a obklopují se jimi (**hydratace**). Tloušťka tohoto obalu a tím efektivní velikost kationtu je závislá na hustotě náboje na povrchu holého kationtu. Tato hustota roste se zvyšujícím se nábojem a zmenšujícím se průměrem holého iontu. Malé a výše nabití ionty jsou tedy více hydratovány, velké a níže nabité méně. Jako energetické měřítko pro hydrataci slouží energie, která se uvolní při hydrataci 1 molu iontů (**hydratační energie**). Podle toho s přibývajícím mocenstvím hydratační energie stoupá, zatímco při stejném mocenství s rostoucím iontovým poloměrem klesá (tab.3-4). Příslušně také klesá relativní výměna např. u kationtů alkálií se stoupající hydratační energií od Cs k Li a vysvětluje tak **lyotropní řadu**.

Tab. 3-4. Velikost, polarizovatelnost a hydratační energie kationtů a jejich relativní adsorpce na NH_4^+ - smektitu [Hodnoty podle Schachtschabela (Sch.), Martina a Laudelota (M&L.), Jennyho (J.), in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno]

		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	La^{3+}	Th^{4+}
Poloměr iontů (Å)		0,76	1,02	1,38	1,52	1,67	0,72	1,00	1,18	1,35	0,54	1,03	0,94
Polarizovatelnost (cm^3)		0,02 5	0,17	0,80	1,42	2,35	0,10	0,54	0,87	1,68	-	-	-
Hydratační energie (kJ/mol)		503	419	356	335	314	1802	1571	1425	1341	4647	3268	-
Rel. adsorpce ¹⁾ (%)	Sch.	24	26	41	74	78	72	74	74	75	-	-	-
	M&L.	-	17	41	76	92	-	-	-	-	-	-	-
	J.	32	33	51	63	69	69	71	74	73	85	86	98

¹⁾ na NH_4^+ - smektitu při c_{NH_4} v rovnovážném roztoku = 1 mol/l nebo v soustavě (1 : 1)

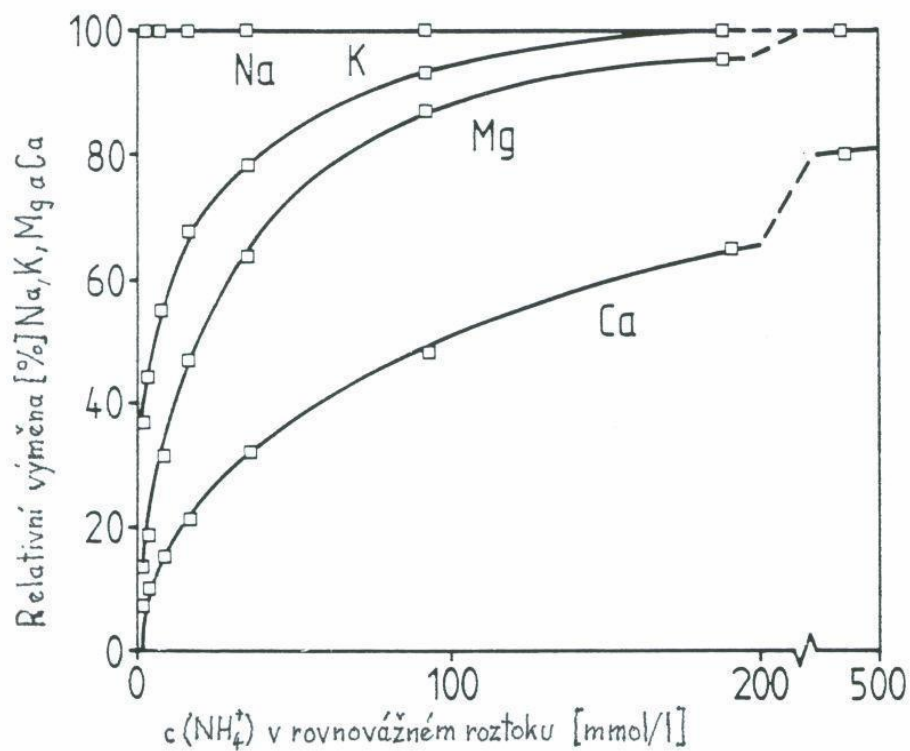
Při stejném mocenství jsou tedy kationty tím silněji adsorbovány, čím tenčí je jejich hydratační obal (**efekt hydratace**). Při adsorpci se část hydratačního obalu mezi povrchem měniče a kationtem uvolní, zejména u slabě hydratovaných, silně adsorbovaných vícemocných kationtů. Z toho důvodu také mohou být dvojmocné kationty v adsorbovaném stavu, opačně než ve volném roztoku, méně hydratovány než jednomocné a rozdílná hydratace vícemocných kationtů se stává nezřetelnou. Rovněž kationty ve Sternově vrstvě jsou méně hydratovány než v difuzní vrstvě.

U smektitů při iontovém obsazení Ca^{2+} a Na^+ , nachází se Ca především **mezi vrstvami** a Na na **vnějších površích**. Příčina spočívá v tom, že dvojmocný Ca je protilehlými zápornými náboji úplněji a tím energeticky výhodněji neutralizován, čímž dochází k vytěsňování Na z mezivrstevního prostoru na vnější plochu. Takové smektity proto vykazují vlastnosti Na-smektitů, i když Na zaujímá pouze malý podíl z KVK.

Řady výměnné síly zjištěné pro smektity neplatí jednoduše stejným způsobem pro jiné měniče. Všeobecně však lze u půd pro nejdůležitější kationty zjistit následující řadu rostoucí adsorbovatelnosti: $\text{Na} < \text{K} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Al}$. To také vyplývá z obr. 3-10: u této sprašové půdy se kationty vyměňují za NH_4^+ v pořadí: $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca}$. Větší rozdíl mezi Mg a Ca u této půdy ve srovnání se smektitem spočívá ve výrazné selektivě organické složky pro Ca (tab. 3-5).

Obr. 3-10. Relativní výměna Na^+ , K^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+} za NH_4^+ v % celkového vyměnitelného množství příslušného kationtu v závislosti na koncentraci NH_4^+ v rovnovážném roztoku.

Údaje o zemině u obr.3-9. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



Tab. 3-5. Ca - sycení huminové kyseliny v rovnováze se směsnými roztoky octanů Ca^{2+} - NH_4^+ a Ca^{2+} - Mg^{2+} (pH 7,0). (Schachtschabel 1940, l.c., upraveno).

	Ca^{2+} - NH_4^+	Ca^{2+} - NH_4^+	Ca^{2+} - NH_4^+	Ca^{2+} - Mg^{2+}
Celková koncentrace (mmol chem.ekv./l) ¹⁾	0,1	0,01	0,1	0,1
Poměr ekvivalentů ¹⁾	1,0	0,11	0,11	1,0
Ca - sycení (%)	92	95	81	76

¹⁾ v rovnovážném roztoku

Vodíkové ionty mohou být v silně kyselé oblasti krátkodobě vázány jako hydratované H_3O^+ – ionty na permanentních nábojích, jejich výměnná síla leží přibližně mezi Na^+ a K^+ a jsou tedy poutány jen slabě. V daleko větší míře je H umístěn jako proton na skupinách O^- nebo OH^- ; které se tak změny na OH^- resp. OH_2^- skupiny. V tomto stavu však, na rozdíl od kationtů alkálií a alkalických zemin, nemohou být vyměněny za kationty z roztoků **neutrálních solí** a tyto protony se tudíž nepočítají k výměnným kationtům.

V půdách obsahujících soli je při stejných poměrech kationtů v rovnovážném roztoku pro selektivitu při sorpci kationtů důležitá koncentrace solí. Je-li např. půdní roztok zředěn dešťovou vodou, sorbují se vícemocné kationty a jednomocné se desorbují. Poměr Na/Ca na měniči proto klesá. Příčina tkví ve zvětšujícím se rozdílu potenciálů mezi kationtovým obsazením a rovnovážným roztokem a tím zesíleném přitahování vícemocných kationtů. V půdách s nízkým obsahem solí tento proces nehraje žádnou roli, protože obsah kationtů v půdním roztoku ve srovnání s obsazením měniče $\approx (1 : 50)$ je příliš nízký na to, aby umožnil měřitelnou výměnu.

3.2.4.4 Specifická sorpce kationtů

Osobitá struktura různých měničů způsobuje, že jednotlivé kationty jsou, značně nezávisle na jejich náboji a hydrataci, při sorpci silně upřednostňovány. Tuto preferenci nelze vysvětlit pouhým vzájemným působením elektrostatických sil mezi záporně nabitým povrchem a kladným nábojem kationtů, jak bylo dosud uvedeno. Zde přistupují dodatečné vazebné síly (**van der Waalsovy, kovalentní**), které v protikladu k elektrostatickým silám sice jsou přibližně stejně velké, ale s podstatně menším dosahem. Působí tedy zejména tehdy, jestliže se kationt může silně přiblížit k povrchu ionexu. Tento typ sorpce, zvláště významný také pro sorpci aniontů, se nazývá **specifická adsorpce**, zatímco typ způsobený pouze elektrostatickými silami patří k **nespecifické adsorpci**.

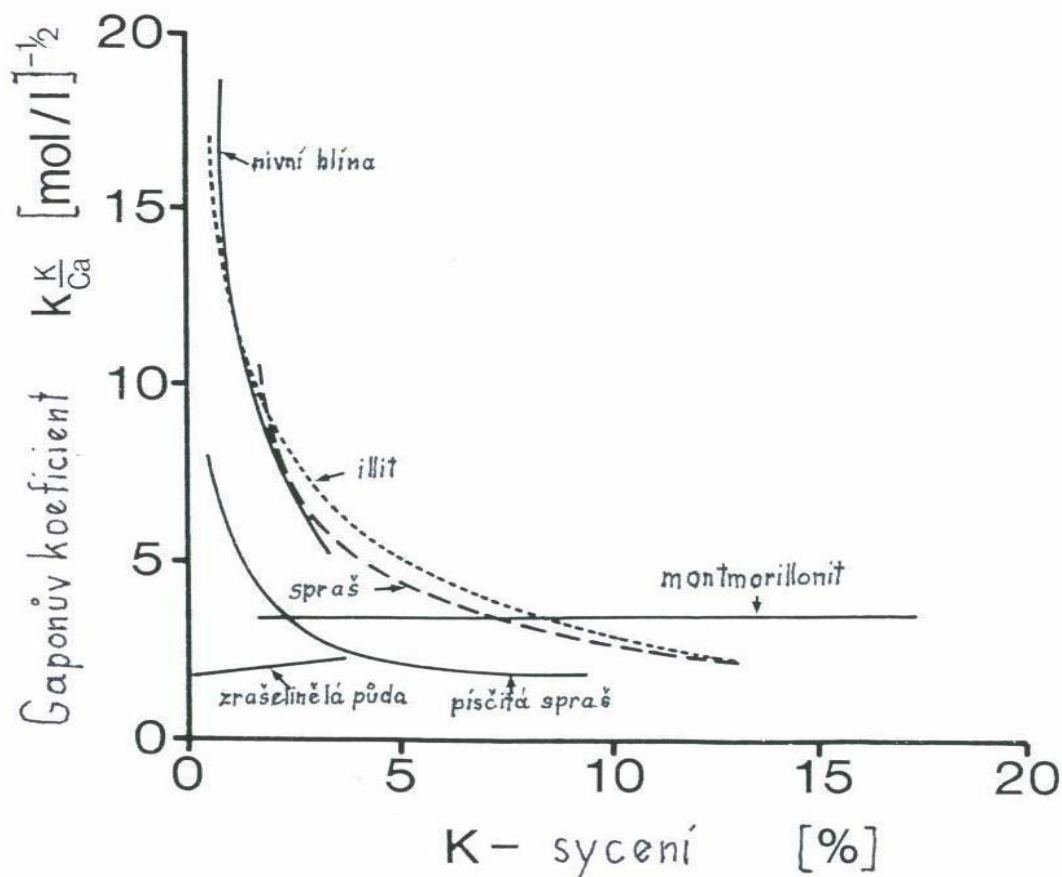
Nejznámější a nejdůležitější příklad specifické sorpce kationtů představuje nápadně silná **selektivita některých jílových minerálů pro K^+ a NH_4^+** (viz též odst. 3.2.2.3), ale také pro Rb^+ a Cs^+ , na kterou prvně poukázal Schachtschabel. Jak již bylo uvedeno, silikátové vrstvy jsou takto velmi pevně vázány a při dostatečném počtu vložených K^+ nebo NH_4^+ iontů se elementární vrstvy přibližují až na 10 Å. Fixované ionty již nejsou vyměnitelné roztokem neutrální soli.

Mezi fixačními místy a místy, na nichž nedochází ke K-specifické vazbě pravděpodobně existují přechody, na nichž je možná vazba sice specifická, avšak bez fixace.

Tato K specifická místa se vyskytují především na klínovitě roztažitelných okrajích illitů (obr. 3-5) a na vysoce nabitých roztažitelných třívrstvých jílových minerálech. Jejich četnost se většinou pohybuje pod 3 % KVK. Protože podíl K na KVK se rovněž pohybuje v těchto mezích, je výměnný K v půdách takřka úplně vázán na specifických místech v illitech, vermikulitech a vysoko nabitých smektitech. **To má velký význam pro hnojení draslíkem a jeho vyplavování.** Z hlediska geochemie zemské kůry je důsledkem specifické sorpce K to, že i když průměrný obsah Na a K ve zvětrávajících horninách je prakticky stejný ($\approx 2,5\%$), Na se po rozpuštění koncentruje v hydrosféře (mořích), ale K hlavně v jílové frakci půd a dnových sedimentů a v mořské vodě jeho rozpuštění podstatně méně než Na.

Četnost a specifičnost míst specifických pro K vyplývají také ze závislosti selektivního (Gaponova) koeficientu na sycení K (obr. 3-11). Jestliže např. u illitu a illit-vermikulitických půd na nivní hlíně a spraši při K-sycení pod 5 % až 10 % Gaponův koeficient výrazně stoupá, je K oproti Ca stále více preferován a svědčí to o obsazování specifických míst. U nízko nabitého montmorillonitu a u zrašelinělé půdy, tzn. u huminových látek, tento vzestup chybí a nemají tudíž specifická místa ve zkoumané oblasti. Totéž platí i pro kaolinit a tím pro kaolinické zeminy.

Obr. 3-11. Závislost Gaponova koeficientu pro dvojici K-Ca (k_{Ca}^K) na K-sycení ($K + Ca = 100$) u různých jílových minerálů a půd. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



Rovněž **organická složka** vykazuje zvláštnosti při adsorpci kationtů. Za prvé jsou na funkčních skupinách přednostně vázány protony, a to tím pevněji, čím je slabší jejich kyselost. Slabě kyselé skupiny vážou protony zřetelně silněji než kationty alkalických zemin a zvláště alkálií. Za druhé jsou preferovány kationty alkalických zemin a ještě více ionty Al a těžkých kovů (např. Cu, Pb), protože tyto jsou vázány nejen elektrostaticky, ale dodatečně též kovalentními aj. silami jako stabilní komplexy.

Hodnoty v tab. 3-5 potvrzují silnou preferenci Ca^{2+} oproti NH_4^+ huminovou kyselinou. V rovnováze s octanovým roztokem ($c = 0,1 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 7,0$) s ekvivalentním poměrem $(\text{Ca}^{2+} : \text{NH}_4^+) = 1,0$ se sorbují Ca^{2+} a NH_4^+ v poměru (92 : 8) a i při vzdáleném poměru $\text{Ca}^{2+} - \text{NH}_4^+$ 0,11 bylo sycení Ca ještě 81%. Podobným způsobem jako NH_4^+ jsou rovněž znevýhodňovány ionty K^+ vůči Ca^{2+} , takže v půdách obsahujících pouze organické měniče je

K sorbován jen v malém rozsahu. Zřetelné je rovněž upřednostňování Ca^{2+} proti Mg^{2+} organickými měniči ve srovnání s jílovými minerály (porovnej tab. 3-4 a 3-5).

Specifická adsorpce, na níž se podílí kovalentní síly, se vyskytují i u těžkých kovů. Mnohé z nich v rozsahu pH půd částečně hydrolyzují, takže se v půdním roztoku nevyskytují jen jako ionty Me^{2+} , ale i jako ionty MeOH^+ , a to v rostoucí míře se stoupajícím pH. Tato iontová forma se adsorbuje specificky a tedy přednostně. Při tom se většinou uvolňují protony:



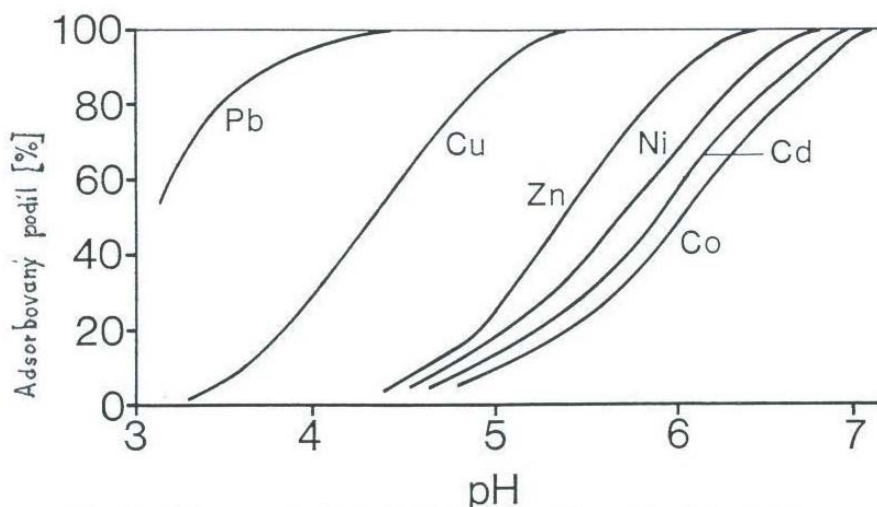
Adsorpce různých těžkých kovů roste s jejich sklonem k tvorbě hydroxidokomplexů (MeOH^+ aj.). Ten může být podle reakce



charakterizován konstantou hydrolyzy vztahem:

$$K_1 = \frac{[\text{MeOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Me}^{2+}]} \quad (3-9)$$

a vyjádřen hodnotami $\text{p}K_1$ různých těžkých kovů. Nízká hodnota $\text{p}K_1$ přitom vypovídá, že již při patřičně nízkých hodnotách pH se tvoří hydroxidokomplexy. Specifická adsorpce těžkých kovů s klesajícím hodnotami $\text{p}K_1$ (v závorkách) silně vzrůstá, většinou v pořadí: $\text{Cd}(10,1) < \text{Ni}(9,9) < \text{Co}(9,7) < \text{Zn}(9,0) \ll \text{Cu}(7,7) < \text{Pb}(7,7) \ll \text{Hg}(3,4)$ (obr. 3-12). Při stejných hodnotách $\text{p}K_1$, jako u Cu a Pb, je větší ion (Pb) zpravidla sorbován silněji. Cd, Ni, Co a Zn se specificky adsorbují až při relativně vyšších hodnotách pH, zatímco Cu, Pb a především Hg již při zřetelně nižších hodnotách.



Obr. 3-12. Adsorpce různých těžkých kovů čerstvě vysráženými oxidy Fe v závislosti na pH. (Kinniburgh D.G., Jackson M.L., Syers J.K., l.c.).

3.2.5 Výměna kationtů v půdách

3.2.5.1 Kationtová výměnná kapacita (KVK)

Potenciální kationtová výměnná kapacita (KVK_{pot}) půd je určována druhem a obsahem jílových minerálů a organické složky a kolísá tedy v širokých mezích. Platí to rovněž pro efektivní kationtovou výměnnou kapacitu (KVK_{ef}), která je však navíc závislá na hodnotě pH půd. Oproti KVK_{pot} je tím nižší, čím je nižší pH a čím větší je podíl variabilního záporného náboje. Protože největší přírůstek k náboji závislému na pH pochází od huminových látek, je KVK_{ef} např. u kyselých humózních písčitých půd zpravidla hluboko pod KVK_{pot} . Totéž platí pro půdy bohaté allofanem. Protože písčité půdy mají optimální pH v kyselé oblasti, je jejich KVK_{pot} jen obtížně dosažitelná a nemá tedy prakticky význam. Zvýší-li se hodnota pH kyselých půd, vzrůstá v závislosti na podílu variabilního náboje KVK_{ef} a tím též množství vyměnitelných kationtů jako K^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+} .

3.2.5.1.1 Podíl organické složky

Podíl organické složky na KVK_{pot} půd v humusovém horizontu zemědělsky využívaných hlinitých, prachových a jílovitých půd kolísá v rozpětí 25 % až 35 %, u černozemí 40 % až 50 % (tab. 3-6).

Tab. 3-6. Kationtová výměnná kapacita (KVK při pH 8,1) humusových horizontů a jejich organické a anorganické složky (vypočtené průměry). (Ulrich, in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno)

Půdní typ	Zrnitost	Počet půd	C (%)	Jíl (%)	KVK půd (mmol chem.ekv./kg)	Podíl na celkové KVK (%)		KVK (mmol chem.ekv./g)			
						Org.	Anorg.	Org. složka	Jíl	Prach	
										Jemný	Střední
Černozemě na spraši	Jílnatý prach	18	1,74	16,8	200	46	54	3,0	0,49	0,15	0,06
Hnědozemě na spraši	Jílnatý prach	51	1,16	19,5	169	24	76	2,1	0,55		
Pseudogleje a gleje na spraši	Jílnatý prach	22	1,28	25,0	190	23	77	2,0	0,53	0,12	0,03
Podzoly	Písek	18	3,02	4,4	119	78	22	1,8	0,53	0,08	0

U písčitých půd je podíl přirozeně vyšší a v mnohých rašeliništních půdách slatinných a vrchovištních může dosahovat až 100 %. Podobně v organických horizontech pod trvalými travními porosty nebo v lesních a v iluviálních horizontech s humusem u podzolů lze zjistit až přes 50 %. Protože tyto půdy jsou většinou kyselé, zúčastní se jejich organická složka kationtové výměny je částečně.

KVK_{pot} půdní organické substance je u černozemí nebo některých rendzin hodnotami mezi (250 – 300) mmol chem. ekv./100 g organické složky a u ostatních půd (tab. 3-7) je přibližně mezi (180 – 220) mmol chem. ekv./100 g organické složky. Pokud se přibližně počítá KVK_{pot} půdy z jejich obsahů organické složky a jílu, lze jako střední hodnotu pro terestrické půdy mírného humidního klimatu použít cca 200 mmol chem. ekv./100 g organické složky. Nižší hodnoty, cca 150 mmol chem. ekv./100 g organické složky, se vyskytují především u půd s nepřilíš rozloženou organickou hmotou, např. v organických horizontech podzolů a vrchovištních rašeliništních půd.

Kvůli vysokému podílu variabilního náboje stoupá KVK organické složky strmě s hodnotou pH. U půd na obr. 3-7 představuje tento vzestup mezi pH 2,5 a pH 8 cca 0,5 mmol chem. ekv./g pro jednotku pH (viz regresní přímka).

Tab. 3-7. Sorpce svrchních horizontů některých orných a lesních půd (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno)

	pH (CaCl ₂)	C _{org.} (%)	KVK pot.	KVK ef.	Sycení (%KVK ef.)				
			(mmol chem.ekv./kg)	Al	Ca	Mg	K	Na	
Orné půdy (střední Evropa)									
Hnědozem (spraš,Straubing)	6,3	1,4	170	140	0	80	15	5	< 1
Černozem (spraš, Straubing)	7,2	1,6	180	180	0	90	9	0,5	0,4
Pelosol (liasový jíl, Franky)	6,7	2,4	220	170	0	83	8	9	0
Podzol (písek, Celle)	5,2	2,5	120	30	0	86	6	7	1
Lesní půdy (střední Evropa)									
Podzol (granit, Bavorský les)	2,6	11,7	-	68	65	22	6	4,6	2,6
Pseudoglej (spraš, Bonn)	3,8	5,7	184	54	69	13	<2	6	11
Hnědá půda (spraš / pemza, Vogelsberg)	2,9	19,8	600	120	85	5,8	4,2	5,0	0
Půdy jiných klimat									
Vertisol (Súdán)	6,8	0,9	452	470	0	71	25	0,4	3,8
Andisol (Havaj)	4,5	11,7	531	133	3,7	71	20	3,8	2,2
Oxisol (Brazílie)	3,5	2,8	130	26	89	2,7	3,5	3,1	1,2
Ultisol (Portoriko)	3,5	3,3	256	72	72	15	8,3	2,8	1,4
Aridisol (Arizona, USA)	9,9	0,4	364	-	0	45	5,5	2,5	47

3.2.5.1.2 Anorganické složka

KVK_{pot} anorganické složky půd zajišťuje především jílová frakce; u převážně illiticko-vermikuliticko-smektitických půd mírných pásem obnáší průměrně (40 – 55) mmol chem. ekv./100 g jílu. Podstatně jiné hodnoty KVK_{pot} jílové frakce se vyskytují u půd tropů a subtropů. Zatímco např. u smoníc bohatých smektity se vyskytují vysoké hodnoty až 80 mmol chem. ekv./100 g jílu, u kaolinických oxidických ultisolů a oxisolů (bohatých oxidy Al a Fe) dosahují jen (5 – 20) mmol chem. ekv./100 g jílu. Jemná a střední prachová frakce mají střední KVK_{pot} cca 15 resp. 5 mmol chem. ekv./100 g frakce.

Na rozdíl od organické složky mají třívrstvé jílové minerály půd mírného klimatu převážně permanentní náboj. Z obr. 3-7 plyne, že KVK jílové frakce se s pH zvyšuje jen nepatrně.

3.2.5.1.3 Výměnná kapacita půd

Protože druh a obsah jílových minerálů a huminových látek v různých půdách jsou značně proměnlivé, lze jednotlivým půdním typům jen zhruba přisoudit rozsah KVK_{pot}. V mírném humidním klimatu mají písky s 2 % až 3 % humusu většinou hodnoty (50 – 100) mmol chem. ekv./kg, písčitohlinité a hlinité zeminy (100 – 250) mmol chem. ekv./kg, u jílovitohliné a jílovité zeminy a jíly (200 – 400) mmol chem. ekv./kg. Rovněž u půd teplejších oblastí zpravidla roste KVK s obsahem jílu. Obecně však je u mnohých ultisolů a oxisolů, navzdory vyšším obsahům jílu, kvůli jeho kaolinicko-oxidickému složení, ve svrchním horizontu většinou pod 100 mmol chem. ekv./kg, ve spodině bez humusu až pod 30 mmol chem. ekv./kg; humus zde tedy podstatně přispívá ke KVK. Tyto půdy sice obvykle mají vysoký podíl variabilního náboje, který je však pro sorpci kationtů účinný až po zvýšení většinou nízké hodnot pH vápněním. Vyšší hodnoty KVK (nad 500 mmol chem. ekv./kg) se vyskytují u jílem bohatých smektitických smonic (vertisolů, tab. 3-7). Půdy bohaté allofanem (andisoly) mají střední obsahy jílu a hodnoty KVK_{pot} (100 – 500) mmol chem. ekv./kg, z kterých je 80 % až 90 % variabilní povahy.

3.2.5.2 Obsazení kationty

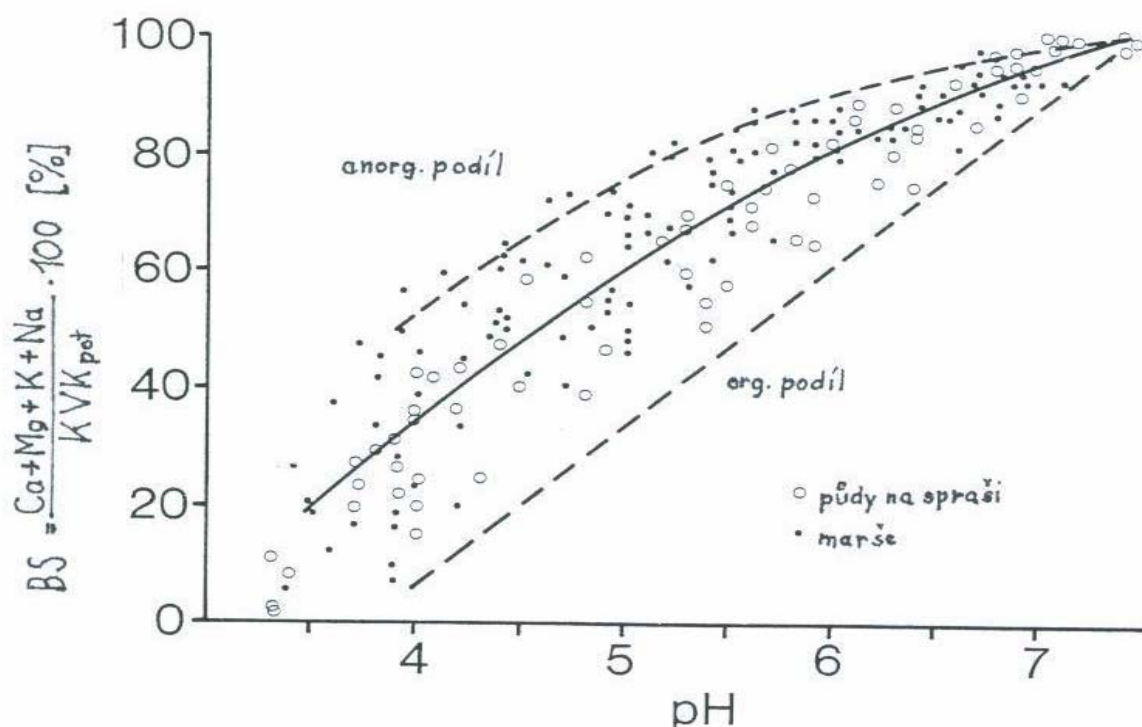
V tab. 3-7 je uvedeno složení kationtového obsazení některých půd. U orných půd v mírné humidní klimatické oblasti převládá v obsazení Ca, pokud hodnota pH leží nad 5 a je následován Mg. Podíl K v závislosti na počtu míst specifických pro K je nejčastěji nižší než 3 %, v jílnatých půdách (pelosol v tab. 3-3) však i vyšší. Na se na kationtovém obsazení

podílí většinou jen $< 1 \%$, protože je jen velmi slabě vázaný. Výjimku představují příbřežní marše a půdy v dosahu silničních posypových solí.

Při poklesu hodnoty pH pod cca 5 jako např. v mnohých lesních půdách, objevuje se v kationtovém obsazení Al^{3+} a přibývá rovněž Mn^{2+} a Fe^{2+} (obr. 3-14 a 3-15). Mn^{2+} a Fe^{2+} se vyskytují zejména v humusem obohacených horizontech, protože v nich jsou častěji redukční podmínky. Ve velmi kyselých nadložních horizontech lze rovněž zjistit elektrolytem extrahovatelné ionty H^+ , pocházející pravděpodobně z huminových látek. H^+ -ionty (správněji H_3O^+) se v kyselých minerálních půdách vyskytují nejvýš krátkodobě, protože relativně rychle reagují s jílovými minerály za uvolňování Al. V extrémně kyselých minerálních půdních horizontech může tak sycení Al přesáhnout 90 % KVK_{ef} .

Sycení bázemi (T, BS) půd vzrůstá se stoupajícím pH. Na obr. 3-13 je to znázorněno pro větší počet sprašových půd a marší jako sycení bázemi vztažené na KVK_{pot} . Obrázek kromě toho ukazuje, že sycení bázemi organických měničů je při stejném pH vždy nižší než u anorganických měničů, protože organické měniče mají vysoký podíl slabě kyselých skupin, které se teprve při vyšších hodnotách pH obsazují Ca a ostatními kationty. Bázické sycení půd jakožto směsí organických a anorganických měničů se nachází mezi liniemi anorganické a organické složky. Ekologicky nahlíženo je často smysluplnější vztahovat sycení bázemi na KVK_{ef} , protože u mnohých půd nelze nasycení 100 % KVK_{pot} dosáhnout a výnos těsněji koreluje s efektivním sycením. Protože při $\text{pH} < 7$ je KVK_{ef} nižší než KVK_{pot} , je sycení bázemi vztažené na KVK_{ef} při stejném pH vždy vyšší, než sycení vztažené na KVK_{pot} .

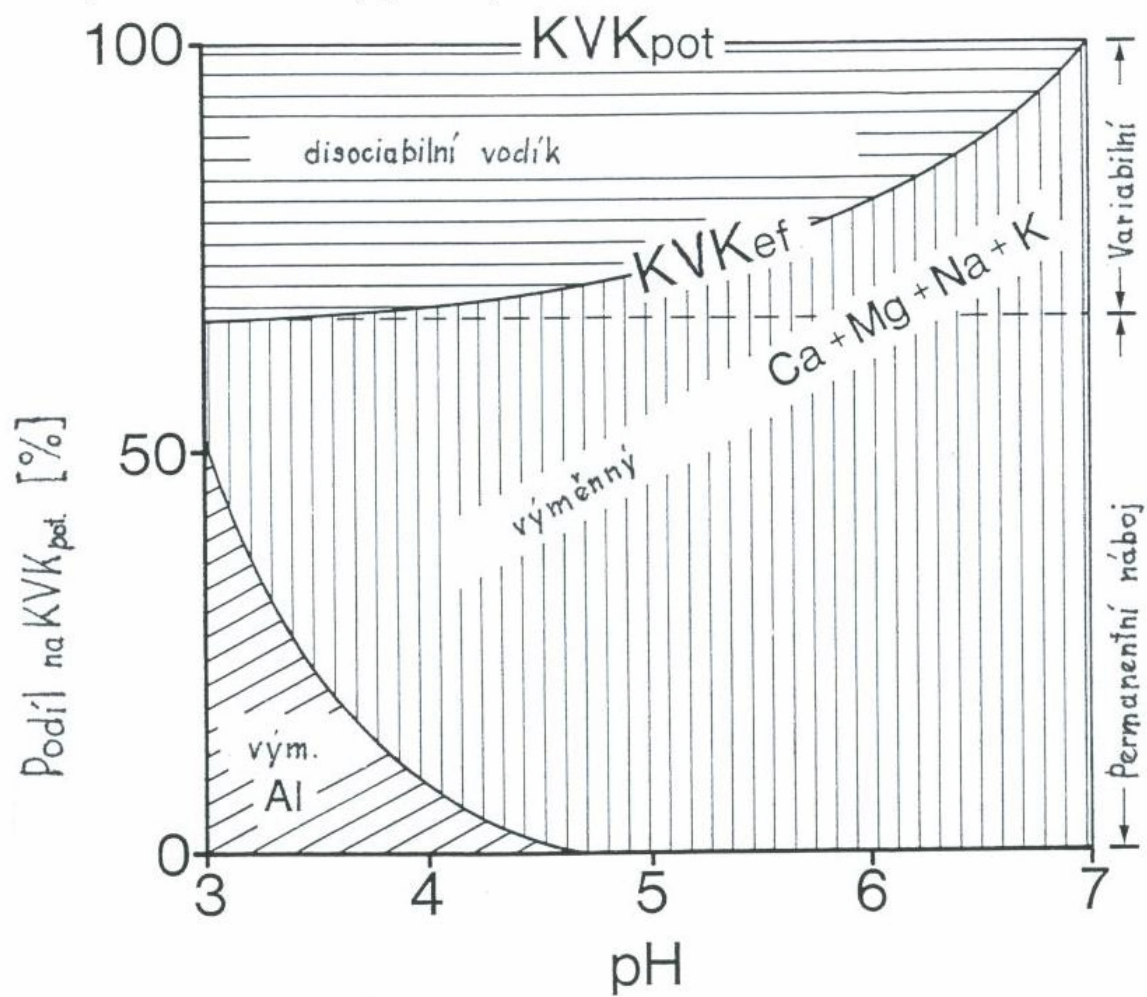
V půdách aridních klimát je často podíl Na zřetelně vyšší než podíl K (v tab. 3-7 aridisol), v tzv. salsodických půdách může dokonce dominovat, protože se zde slabě vázaný sodík nevymývá.



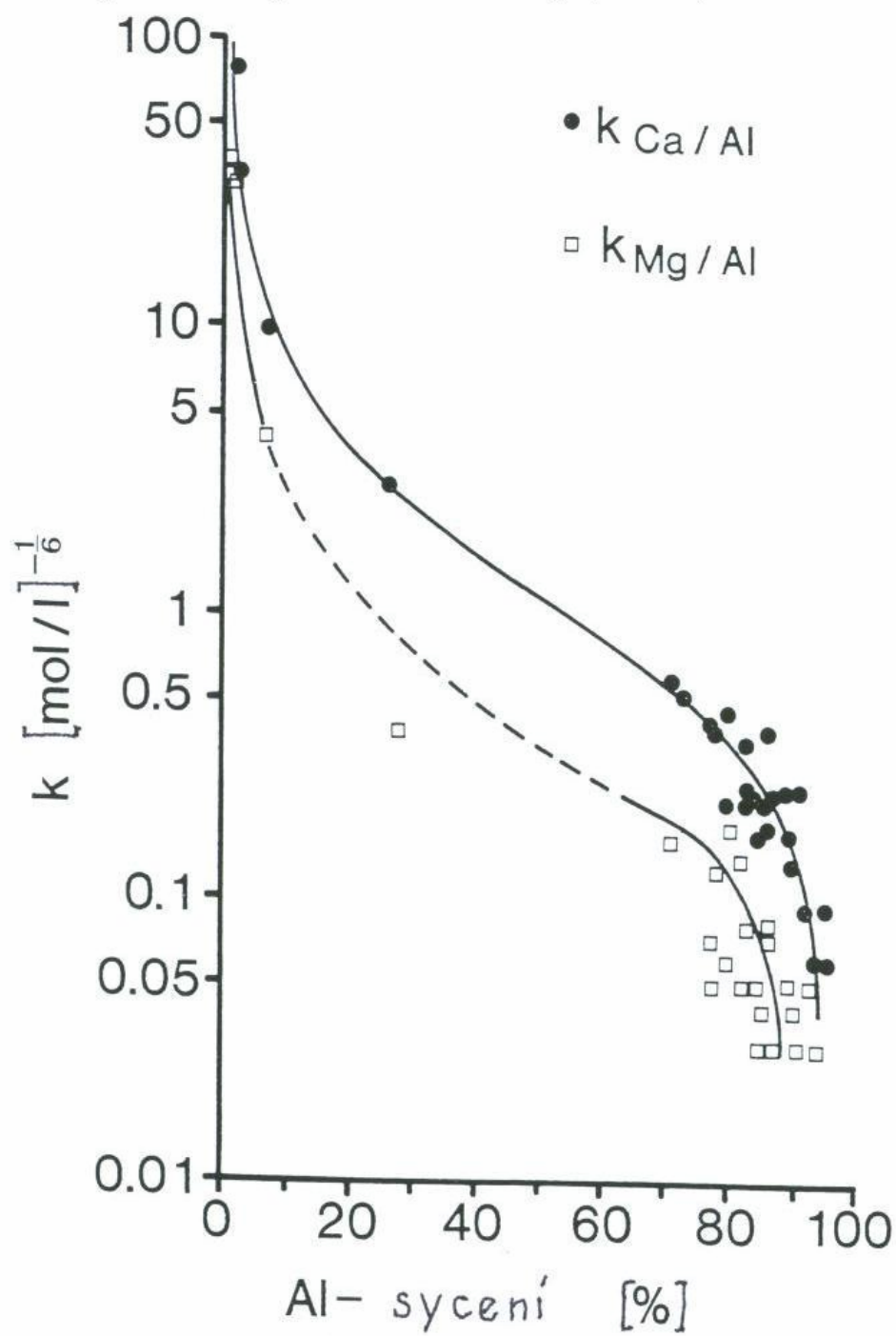
Obr. 3-13. Vztah mezi sumou vyměnitelných Ca, Mg, K a Na v % KVK_{pot} (BS) a hodnotou pH půd na spraši a marši. Linie pro anorganický a organický podíl byly vypočteny z násobné korelace. (Renger M., in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).

Pro andosoly, ultisoly a oxisoly je, stejně jako pro kyselé lesní půdy mírného klimatu, charakteristická velká difrence mezi KVK_{ef} a KVK_{pot}. Příčinou je vysoký podíl variabilního náboje, který lze v A-horizontech kyselých lesních půd přisoudit huminovým látkám, v andosolech jednak jim, jednak allofanům a v ultisolech a oxisolech kaolinickým a oxidickým jílovým minerálům. Pro výměnné poměry většiny půd se smíšeným vybavením ionexy souhrnně vyplývá následující zjednodušené schéma (obr. 3-14). Při hodnotě pH = 7 je celá KVK_{pot} nasycena Ca, Mg, K a Na a KVK_{ef} = KVK_{pot}. Při poklesu hodnoty pH se zpočátku protonizuje variabilní náboj a tím se desorbují Ca, Mg, K a Na. KVK_{ef} tak klesá, protože sorbované protony již nejsou vyměnitelné (disociovatelný H v obr. 3-14). Klesne-li hodnota pH pod cca 5, začíná se na kationtovém obsazení podílet Al, opět na úkor Ca, Mg, K a Na. V kyselé až silně kyselé oblasti (podle kyselosti funkčních skupin) dosáhne KVK_{ef} svého minima a je pak prakticky dána pouze permanentním nábojem, protože variabilní náboj je téměř zcela protonizován.

Obr. 3-14. Schematické znázornění závislosti KVK_{ef} a obsazení kationty (v % KVK_{pot}) na hodnotě pH v zemině s 20-30 % jílu převážně a třívrstvými minerály a 2-3 % humusu. (Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



Obr. 3-15. Závislost Gaponových koeficientů pro dvojice kationtů Ca-Al a Mg-Al v silně kyselých lesních podzolovaných hnědozemích. (Süsser P., in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).



3.2.5.3 Sorpční poměry v půdním profilu

Stejně jako mezi půdami mohou se i mezi horizonty téhož půdního profilu vyskytnout podstatné rozdíly v KVK, které často velmi úzce souvisí s pedogenezí. Tak tvorba jílových minerálů a humus jsou příčinou toho, že půda má zpravidla vyšší KVK než její matečný substrát. Vyšší hodnoty KVK v Ah (humusových) horizontech jsou způsobeny vyšším obsahem huminových látek, podobně jako v Bh (iluviálních) horizontech obohacených humusem u podzolů.

Ke změně KVK dochází rovněž, jestliže se jílové minerály v průběhu pedogeneze mění. Např. KVK klesá, jestliže:

- a) roztažitelné třívrstvé minerály přijímají do mezivrstevních prostorů Al–OH polymery,
- b) třívrstvé minerály desilicifikují na dvouvrstvé,
- c) jílové minerály se v silně kyselém prostředí rozkládají.

Z hodnot a průběhu KVK v půdním profilu lze usuzovat na pedogenetické procesy, např. na vznik, přeměny, rozklad a přemísťování minerálů a organických látek.

Rovněž obsazení kationty se v půdním profilu mění s hloubkou. V nehnojených kyselých půdách přibývá zdola nahoru podíl disociovatelného vodíku a naopak klesá podíl Ca a Mg a tím i sycení bázemi. To svědčí o tom, že H ionty dodávané svrchnímu horizontu jsou jím vázány a vytěsňují Ca a Mg. Zóna okyselování pomalu postupuje dále dolů a mnohé lesní půdy mají již dnes i ve spodině vysoké sycení Al. Nejvyšší organické opadové horizonty (nadložní humus) obsahují však často více Ca, Mg, a ostatních živinných kationtů, než svrchní minerální půdní horizont a mívají vyšší pH, protože tyto kationty se zde spolu s anionty slabých organických kyselin akumulují (**bioakumulace**). Vápněním poklesne podíl disociovatelného vodíku a Al, zatímco podíl Ca a Mg stoupá, hnojením draslíkem stoupá sycení K. Tyto změny se projevují v Ap-horizontu orných půd, při vyšších dávkách vápna a hnojiv i ve spodině.

Jiné poměry se oproti tomu jeví v půdách jiných klimat. Tak např. podíl Na v půdách aridních klimat směrem shora dolů klesá (solončaky) nebo zpočátku vzrůstá a ve větší hloubce opět klesá (solodi). U hluboko zvětralých oxisolů nevzrůstá opět sycení bázemi ani ve větší hloubce; jejich malá zásoba výměnných Ca, Mg atd. je soustředěna v nejsvrchnějším horizontu.

Další mikroanomálie v kationtovém obsazení odchylném od okolního průměru jsou v oblasti odběru živin kořeny rostlin, tedy v rhizosféře, nebo v mikroblasti granulí hnojiv. Takové rozdíly se v půdách vyrovnávají většinou jen pomalu, protože pohyb rozpuštěných látek

difuzí a prouděním adsorbující tuhou fází a ovzdušněnými póry je často silně omezený. To má za následek, že vápno a hnojiva (s výjimkou dusičnanů), dodané do svrchního horizontu, postupují většinou jen velmi pomalu do spodiny. Např. při pěstování vinné révy to vede k zásobnímu hnojení P a K spodiny ještě opřed založením vinic. Rovněž lokální namísto celoplošného hnojení bere uvedenou skutečnost do úvahy.

3.2.5.4 Selektivita sorpce

Selekci mezi dvojicemi vzájemně si konkurujících kationtů lze znázornit Gaponovými koeficienty. Uvedeme několik příkladů. Obr. 3-11 ukazuje, jak mohou hodnoty $k_{K/Ca}$ v oblasti normálních K-sycení půd s klesajícím K-sycením vzrůst z hodnoty 1 až 2 na 15 až 20, jestliže je k dispozici dostatek specifických míst pro K, jak je tomu u mnohých půd mírně humidního klimatu. Střední selektivitní a Gaponovy koeficienty většího počtu lesních půd v severozápadním Německu činily pro $Na/K \approx 0,2$; pro $Na/Ca \approx 0,6$; pro K/Ca 4 až 8; pro $Na/Al \approx 2$; pro $Mg/Ca \approx 0,4$. Z obr. 3-15 je zřejmé, že Gaponovy koeficienty pro Ca/Al a Mg/Al v kyselých lesních půdách silně klesají s Al-sycením a hodnoty pro Mg/Al jsou vždy nižší než hodnoty pro Ca/Al . To znamená, že Mg je vytěšňován hliníkem (Al) silněji než Ca, jestliže se půdy navíc okyselují a může se tak stát nedostatkovou živinou.

Častá výrazná selektivita různých sorbentních látek a jejich intenzivní promísení v půdách způsobuje, že obsazení kationty v půdách se mění od částice k částici. Tak při slabě kyselé reakci jsou H ionty vázány na organických měničích a postranních skupinách jílových minerálů. Ca, Mg i Al ionty se nacházejí především na částicích organických měničů a v mezivrstevních prostorech roztažitelných jílových minerálů. Klínovitě rozevřené okrajové zóny illitů a vysoce nabitě třívrstvé minerály jsou nositeli přednostních pozic pro K a NH_4 ionty, zatímco ionty těžkých kovů jako Cu a Pb jsou přednostně komplexně vázány na oxidech Fe, Al, Mn a na organické složce. Tím vzniká mozaikovitá heterogenita kationtového obsazení v půdách, která je založena na selektivě sorbentů a je proto ve vzájemné rovnováze.

3.2.6 Stanovení KVK (principy) a zásady interpretace

Ke stanovení **potenciální výměnné kapacity** se zemina vícekrát vyluhuje **tlumeným (pufrovaným)** roztokem soli s hodnotou pH nastavenou na 7 až pH 8, jejíž kationt se v půdě nevyskytuje vůbec (např. roztok $BaCl_2$ $c = 0,1$ mol/l s triethanolaminem, pH = 8,1 podle Mehlich) nebo jen ve velmi malém množství (např. roztok CH_3COONH_4 $c = 1$ mol/l,

pH = 7,0). Po úplné výměně a odstranění nadbytečného roztoku se vytěsní sorbované Ba^{2+} popř. NH_4^+ ionty jiným kationtem (např. Mg^{2+}) a ve filtrátu stanoví. V předchozím výměnném roztoku se stanoví **jednotlivé výměnné kationty** Ca, Mg, K a Na a celková acidita (převážně disociovatelný H plus výměnný Al, titračně). Od kationtů je třeba odečíst kationty rozpustných solí včetně CaCO_3 . Experimentální úprava Mehlichovy metody vyluhováním stacionárního sloupce zeminy výměnnými roztoky nahrazuje vícenásobnou extrakci vždy novým roztokem. Principiálně jde o sloupcovou ionexovou chromatografii s proměnlivým počtem teoretických pater v závislosti na sorpční kapacitě zeminy. Zdoluhavost tohoto postupu částečně kompenzuje poměrně malý počet typů zemin, u kterých metoda poskytuje jen orientační nebo problematické výsledky. I to je jeden z důvodů, proč se často označuje a používá jako standardní.

Ke stanovení **efektivní (aktuální) výměnné kapacity** se zemina vícekrát vyluhuje **netlumeným (nepufrovaným)** roztokem soli zvolené podle stejného principu jako při stanovení KVK_{pot} , tedy např. roztokem BaCl_2 $c = 0,1 \text{ mol/l}$ nebo NH_4Cl . V obou případech se ve výluhu obvykle stanoví jednotlivé kationty a sečtou se s výměnnou aciditou do KVK_{ef} . Pro vyluhování roztokem BaCl_2 byla i v tomto případě vypracována sloupcová úprava s následným vytěsněním Ba^{2+} NH_4Cl (např. Gupta S., Häni H., l.c.). U kyselých, zejména lesních půd (pH zhruba $< 4,5$) se musí počet stanovených kationtů rozšířit o Al^{3+} , Fe^{3+} a Mn^{2+} . KVK silně zvětralých půd s převládajícím variabilním nábojem (např. oxisolů) závisí i na aktuální koncentraci rozpustných solí, která je v přírodě většinou velmi nízká. Výměnný roztok musí mít v tomto případě podstatně nižší koncentraci, např. BaCl_2 $c = 0,002 \text{ mol/l}$. Pro stanovení KVK_{ef} byla nověji ověřována metoda s použitím extrakce roztokem chloridu hexaamminkobaltitého s dobrými výsledky (Zbiral J., l. c.).

Pro stanovení kationtové výměnné sorpční kapacity zemin ať potenciální či aktuální (efektivní) existuje řada metod a metodických úprav, z nichž však žádná není zcela univerzální a u některých půd více či méně selhává. Je to způsobeno především neobyčejnou druhovou pestrostí nositelů sorpčních vlastností v půdách – měničů (ionexů), jak vyplývá z předchozího textu. Navíc i tehdy, když metody pro stejný vzorek vysloveně "neselhávají", mohou z uvedených důvodů poskytnout různé výsledky, zpravidla se systematickou odchylkou. Pro seriózní laboratoř z toho vyplývá povinnost, sdělit uživateli výsledků metodu a podmínky, za kterých byly zjištěny, popř. poskytnout pomoc při jejich interpretaci. Kompetentní uživatel výsledků by se o tyto informace měl sám zajímat. V publikacích pak je nutné vždy stručně, ale dostatečně jednoznačně sdělit metodu popř. její modifikaci použitou k získání výsledků, u méně obvyklých i princip. Bez těchto údajů není možné ani např.

porovnání s jinými výsledky a informační hodnota získaných výsledků je podstatně snížena. Podrobnosti o metodách stanovení KVK_{pot} i KVK_{ef} používaných u nás viz Zbiral J.(l.c.), kde též další citace.

Interpretace analytických výsledků stanovení KVK popř. jednotlivých výměnných kationtů je závislá na sledované půdní vlastnosti, ovlivňované zjišťovanou charakteristikou. Tak např. pro vodohospodářskou pedologii je důležitou vlastností půdní struktura a její stabilita, která je vedle zrnitosti dána absolutní hodnotou KVK a zejména kationtovým obsazením, když dostatek Ca-iontů koagulací koloidů strukturu stabilizuje, zatímco $> 5\%$ syčení Na již peptizací působí destruktivně. V půdní typologii je KVK i kationtové obsazení jedním z ukazatelů pro třídění půdních typů. Pro pedogenezi je např. důležitý poměr obsahu dvojmocných výměnných kationtů k obsahu jednomocných bázeických kationtů, protože roste se stupněm vyluhování půdy, i když se ještě neprojevuje snížením stupně nasycení. V aridních podmínkách se slabým nebo nulovým vyluhováním se tento poměr snižuje v důsledku zvyšování především obsahu Na. Určování typu zasolených půd se neobejde bez stanovení hodnoty ESP (viz odst. 3.2.4.2) v celém profilu.

Nejpropracovanější systémy interpretace mají obory sledující stanovištní podmínky resp. vztah půda - rostlina, tedy především zemědělství a zčásti i lesnictví, ale i všeobecná botanika popř. geobotanika. Podle Souborné metodiky KPP (Sirový V. et al., l.c.) je slovní vyjádření hodnot KVK_{pot} následující:

mmol chem.ekv./100 g	KVK_{pot}
nad 30	velmi vysoká
25 – 30	vysoká
18 – 24	(vyšší) střední
13 – 17	(nižší) střední
8 – 13	nízká
pod 8	velmi nízká

Tatáž publikace uvádí i slovní vyjádření hodnot stupně sorpčního nasycení (V, nyní BS):

Hodnota V (%)	Půda
90 – 100	plně nasycená
75 – 90	nasycená
50 – 75	slabě nasycená
30 – 50	nenasycená
pod 30	extrémně nenasycená

Z hlediska výživy kulturních rostlin pěstovaných ve střední Evropě bývá jako optimální uváděno následující sycení sorpčního komplexu (KVK_{pot}) jednotlivými kationty: 65 % Ca, 10 % Mg, 20 % H a 5 % K. U půd s KVK_{pot} vyšší než 8 mmol chem.ekv./100 g má být K-sycení nižší než 5%, neboť jeho přijatelnost s KVK vzrůstá. Na poměru kationtových živin je založena metoda jeho optimalizace (Matula J., l.c., též Neuberg J., l.c.) podle výsledků stanovení KVK a jednotlivých kationtů. Oficiální metodika ÚKZÚZ pro hnojení plodin (Trávník K. et al., l.c.) obsahuje též kritéria pro interpretaci hodnot KVK_{ef} získaných součtovou metodou při stanovení základních živin podle Mehlicha 3 a optimální zastoupení kationtů v sorpčním komplexu:

KVK_{ef} (mmol chem.ekv./ kg)	Slovní hodnocení	Ca (%)	Mg (%)	K (%)
do 120	nízká	65	15	3 – 5
121 – 180	střední	75	10	3 – 4
nad 180	vysoká	85	5	2 – 3

Cílevědomým hnojením je zpravidla možné alespoň přibližně dosáhnout uvedeného optimálního sycení sorpčního komplexu jednotlivými kationty. Podrobnosti v citované literatuře.

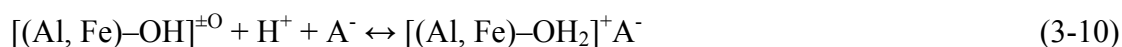
3.3 Adsorpce aniontů

Vedle kationtů adsorbují půdy za určitých podmínek i anionty. Protože se i u aniontů zčásti jedná o živiny (např. síran, fosforečnan, molybdenan, boritan) nebo o látky významné pro kvalitu životního prostředí (např. fluoridy, arzeničnany), je rovněž sorpce aniontů velmi významná pro zajištění výživy rostlin a látkové hospodářství půd a tím i krajiny. Tak např. silná adsorpce fosfátových iontů přispívá na jedné straně k tomu, že se prakticky nevymývají a netransportují do vodních toků, na druhé straně však omezuje jejich přijatelnost pro rostlinu. Naproti tomu je téměř neadsorbovaný dusičnan sice rostlinami snadno přijatelný, ale také patřičně snadno půdu opouští a proniká do spodní vody. Další důležité anionty adsorbované půdou jsou křemičitany a rozmanité organické anionty z přirozeného koloběhu uhlíku a z antropogenních zdrojů.

3.3.1 Podstata a rozsah sorpce aniontů

3.3.1.1 Nespecifická sorpce

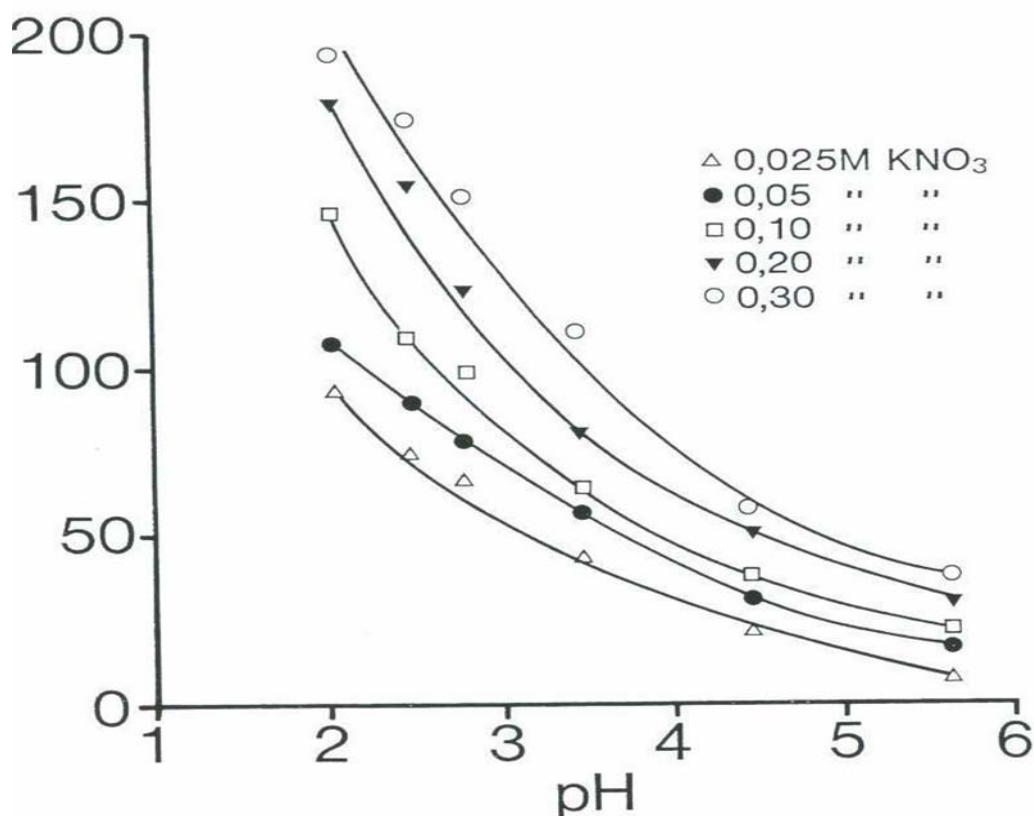
Podobně jak je popsáno v odstavci 3.2, rozeznává se i při sorpci aniontů nespecifická a specifická adsorpce. K **nespecifické adsorpci** dochází na kladných nábojích na povrchu sorbentů. Kladný náboj však nevzniká tak jako záporný u jílových minerálů izomorfni náhradou centrálních kationtů, ale přistoupením dodatečného protonu na povrchovou skupinu (Al, Fe)–OH, tj. na místa s variabilním nábojem. Vzniklý kladný náboj je pak neutralizován adsorpcí aniontu (A^-) podle schématu:



Tato adsorpce aniontů, při které se spolusorbují ekvivalentní množství H^+ iontů a podmíněná čistě elektrostatickými silami je nespecifická, protože se na ní podílejí různé anionty pouze v závislosti na jejich koncentraci v rovnovážném roztoku a jejich mocnoství. Sorbované anionty se stejně jako kationty při adsorpci kationtů nacházejí v elektrické dvojvrstvě a stejně jako ony mohou být snadno vyměněny jinými anionty. Jsou desorbovány, jestliže pH stoupne, protože tím též desorbuje adsorbovaný iont H^+ a kladný náboj zmizí. Adsorpce tedy nastává jen pod izoelektrickým bodem (viz odst. 3.2.2.2), tj. v kyselé oblasti.

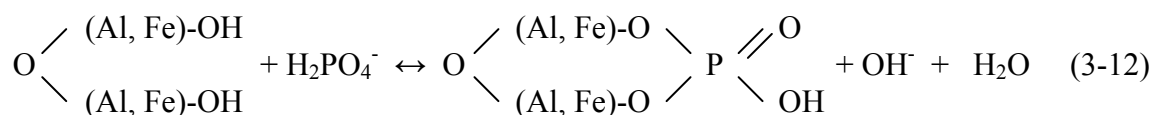
Izoelektrický bod (IB) četných půd mírného klimatu s převládajícími třívrstevnými minerály a nízkým obsahem měničů s vysokým IB leží v silně kyselé oblasti a proto má nespecifická adsorpce např. Cl^- , NO_3^- a často i SO_4^{2-} nepatrný význam. Oproti tomu v půdách bohatých allofanem (andisoly) a v kaoliniticko-oxidických půdách (oxisoly, ultisoly) pod hodnotou pH 6 může docházet k měřitelné vazbě těchto aniontů. S rostoucím množstvím organické složky obecně i u těchto půd klesá sorpce aniontů, protože izoelektrický bod se huminovými látkami snižuje a anionty se většinou sorbují jen ve spodině. Sorpční kapacita takových zemin pro nespecifickou adsorpci aniontů se při přirozené koncentraci nespecificky vázaných aniontů nachází v oblasti pouze (1 – 30) mmol chem. ekv./kg. U čistých oxidů Fe a Al jsou tyto hodnoty zřetelně vyšší (např. při pH = 3,5 v roztoku KNO_3 c = 0,1 mol/l až několik set mmol chem. ekv./kg), rostou se stoupající koncentrací aniontu a klesající hodnotou pH. Pro adsorpci iontů NO_3^- je to znázorněno na obr. 3-16.

Obr. 3-16. Vztah mezi adsorpcí NO_3^- na chilském andisolu a hodnotou pH při různých koncentracích KNO_3 v rovnovážném roztoku. (Espízoza W., Gast R.G., Adams R.S., l.c.).



3.3.1.2 Specifická sorpce

V protikladu k nespecifické spočívá **specifická adsorpce** ve vzájemném působení mezi určitými anionty a adsorbenty. K nim patří především oxidy Al a Fe a některé jílové minerály, s jejichž atomy Al nebo Fe blízkými k povrchu anionty reagují. Specificky adsorbované jsou fosforečnany, molybdenany, křemičitany, arzeničnany, ale zčásti také sírany a boritany. Silná afinita těchto iontů k atomům Al a Fe má za následek, že vstupují do koordinační oblasti těchto atomů, vytěsňují z ní OH^- a OH_2^- ligandy (**výměna ligandů**) a vytvářejí k nim jeden (rovn. 3-11) nebo dva (rovn. 3-12) kyslíkové můstky. Záměna skupiny OH^- aniontem jako v rovn. 3-12, zvyšuje hodnotu pH reakčního roztoku.



U Fe-oxidů reaguje fosforečnan především s jednoduše koordinovanými, tj. na jednom atomu Fe vázanými skupinami OH^- , a to v souladu s rovnicí (3-12) vždy se dvěma těmito skupinami. U goethitu ($\alpha\text{-FeOOH}$) se tímto způsobem adsorbuje nejvýše jeden fosfátový aniont na $0,66 \text{ mm}^2$ nebo cca $2,5 \text{ } \mu\text{mol P/m}^2$.

Vstupem do koordinační oblasti iontu kovu se anionty stávají součástí jejich povrchu a sdílejí s ním svůj náboj. Specificky adsorbované anionty proto ulpívají na povrchu zřetelně pevněji než nespecificky vázané a nelze je těmito, např. Cl^- nebo NO_3^- , ani při vysoké koncentraci v roztoku vytěsnit.

Na rozdíl od nespecifické sorpce aniontů, která potřebuje kladně nabitý povrch, není na něm specifická adsorpce závislá (viz např. rovn. 3-12), přestože se vzrůstajícím záporným nábojem, tj. se stoupající hodnotou pH, většinou klesá.

Adsorpce fosfátů má za následek, že záporný náboj povrchu stoupá. To ztěžuje adsorpci dalších aniontů a vysvětluje, že s rostoucí koncentrací P v roztoku se sorbuje stále **relativně** méně fosforečnanu. Záporný náboj vzniká disociací H^+ iontů ze skupin P-OH (viz. rovn. 3-11 a 3-12) a neutralizuje se adsorpcí kationtu, takže specifickou adsorpcí vícemocných aniontů vzrůstá KVK. To snižuje IB a zvláště u půd bohatých oxidy (oxisol) s velmi nízkou KVK umožňuje vazbu živinných kationtů.

Po velmi rychlé hlavní reakci při sorpci aniontů často následuje pomalá zbytková reakce, která i po týdnech nemusí být skončena. Zdá se, že aniont při tom difunduje do pórů sorbentu

a jeho převedení zpět do roztoku je zvláště obtížné, i když v něm jeho koncentrace silně poklesne. V tom zčásti spočívá postupná ztráta přijatelnosti pro rostliny např. fosforečnanu v silně adsorbujících půdách.

3.3.1.3 Sorbenty a sorpční kapacita

Jako sorbenty pro oba typy adsorpce působí především hydroxidy a oxidy Fe a Al a jílové minerály s četnými skupinami (Al, Fe)–OH a –OH₂ na povrchu, např. allofan. Velikost sorpce roste s počtem takových skupin, tj. s velikostí povrchu, nepřímo úměrnou velikosti částic. Podle toho lze různé sorbenty rozřadit dle hodnoty sorpce aniontu, jak je uvedeno v tab. 3-8 pro fosforečnan. Z ní vyplývá, že větší množství fosfátu adsorbují zejména půdy bohaté allofanem nebo Fe-oxidy. U Fe-oxidů je snadno extrahovatelné Fe, např. šťavelanem (ferrihydrit) nebo EDTA, zvláště reaktivní. Rozpustí-li se veškeré pedogenní Fe-oxidy např. dithioničtanem, silně poklesne adsorpce.

Tab.

3-8. Relativní sorpce fosforečnanu různými půdními sorbety (Parfitt, l.c.).

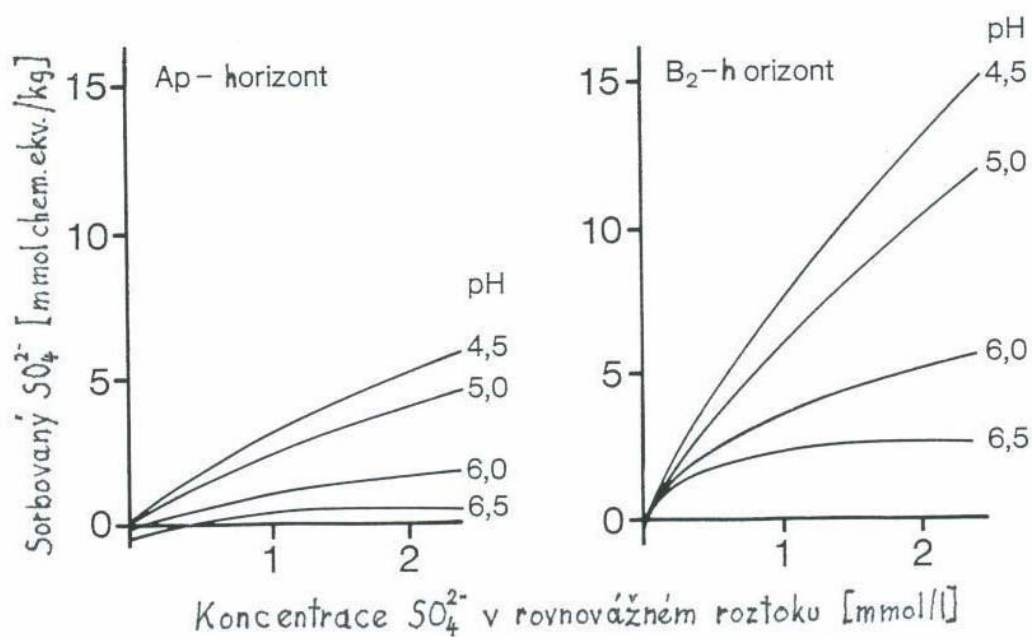
Vysoká	amorfní Al – oxidy ferrihydrit allofan
Vysoká – střední	goethit, hematit Al a Fe na huminových látkách
Střední	imogolit
Nízká	gibbsit, kalcit vrstevnaté silikáty
Žádná	opál, křemen, živce aj.

Z jílových minerálů zejména allofan adsorbuje větší množství aniontů, protože disponuje velkým povrchem a při vysokém variabilním náboji má, ve srovnání s jinými jílovými minerály, vysoký IB. Kyselé půdy bohaté allofanem, jako např. andisoly, adsorbují tedy při hodnotách pH < 5 Cl⁻ a NO₃⁻ (obr. 3-16), v celém rozpětí pH ale větší množství síranu

a zejména fosforečnanu. Kaolinity při stejné hodnotě pH většinou adsorbují méně aniontů než oxidy a allofany, ale více, než illity a smektity. Jejich sorpce P roste se zmenšující se velikostí krystalů, takže v tropických půdách, v nichž jsou krystaly často velmi malé a jejich měrný povrch tedy velmi vysoký, (100 – 200) m²/g, mohou zřetelně přispívat k sorpci fosfátu.

Protože huminové látky mají vždy záporný náboj, snižují IB Fe- a Al-oxidů, činí povrchy při stejné hodnotě pH zápornější a snižují tak sorpci aniontů. Jak ukazuje obr. 3-17, je sorpce SO₄²⁻ ve svrchním horizontu (Ap) nižší, než ve spodině (B₂). Na huminových látkách se zřejmě specificky sorbují anionty jen tehdy, jsou-li na jejich funkčních skupinách komplexně vázány Al nebo Fe. Anion se pak adsorbuje na Al nebo Fe podobně jako u anorganických sorbentů.

Obr. 3-17. Adsorpce síranu v horizontech Ap (ornice) a B oxisolu v závislosti na rovnovážné koncentraci SO₄²⁻, při různých hodnotách pH. (Couto W., Lathwell D.J., Bouldin D.R., l.c.).



Aniontová výměnná kapacita (AVK), analogická ke KVK, se zpravidla používá jen pro nespecificky sorbované anionty. AVK je ještě silněji než KVK závislá na koncentraci a hodnotě pH výměnného roztoku, protože sorpce aniontů probíhá výlučně na místech s variabilním nábojem. I v tropických půdách bohatých na kaolinit a oxidy je hodnota AVK pro nespecificky adsorbované anionty nejčastěji pouze několik mmol chem. ekv./kg.

U specificky adsorbovaných aniontů je sorbované množství silně závislé na druhu aniontu a musí se tedy pro každý stanovit odděleně. U fosfátu, chceme-li vzájemně srovnávat sorpční kapacitu různých půd, se stanovení provádí při určité rovnovážné a elektrolytové koncentraci (např. roztok CaCl_2 $c = 10^{-3}$ mol/l) nebo s určitým přídavkem P k zemině. Úplnou představu získáme z parametrů sorpčních izoterm nebo z fosfátových pufrčních křivek. U aniontů, které v půdě vytvářejí málo rozpustné soli, jako např. fosforečnan, je často obecně nemožné odlišit adsorpci od srážení těchto solí.

3.3.2 Faktory sorpce aniontů

3.3.2.1 Koncentrace rovnovážného roztoku

Tak jako u kationtů stoupá adsorpce aniontu s rostoucí koncentrací rovnovážného roztoku nelineárně. Současně však klesá relativní adsorpce, protože se povrch stále více obsazuje (obr. 3-17). K matematickému popisu této závislosti se nejčastěji používá

Freundlichova

$$x/m = kc^{1/n} \quad , \text{ nebo} \quad (3-13)$$

Langmuirova

$$x/m = \frac{kbc}{1 + kc} \quad (3-14)$$

izoterma, které se osvědčily pro praktické účely. V uvedených rovnicích jsou x/m adsorbovaná látková množství na hmotnostní jednotku adsorbentu při rovnovážné koncentraci c , b maximální adsorpce a k , n jsou konstanty. **Langmuirova izoterma** tedy oproti **Freundlichově**, obsahuje vypočitatelnou hodnotu adsorpčního maxima. I když z použitelnosti takových rovnic lze jen málo odvodit o mechanismu sorpce, jsou přesto vhodné ke vzájemnému srovnávání adsorpčního chování různých půd a k popisu vlivu četných opatření a procesů jako hnojení, vápnění a odběr rostlinami na sorpci aniontů.

Novější rovnice používají model ligandové výměny ve formě disociačních a komplexotvorných konstant funkčních skupin a aniontů s nimi. Kromě toho zohledňují náboj povrchu a aniontu, který u vícemocných aniontů roste s hodnotou pH. Jsou totiž schopné popsat i vliv hodnoty pH na adsorpci.

3.3.2.2 Druh aniontů

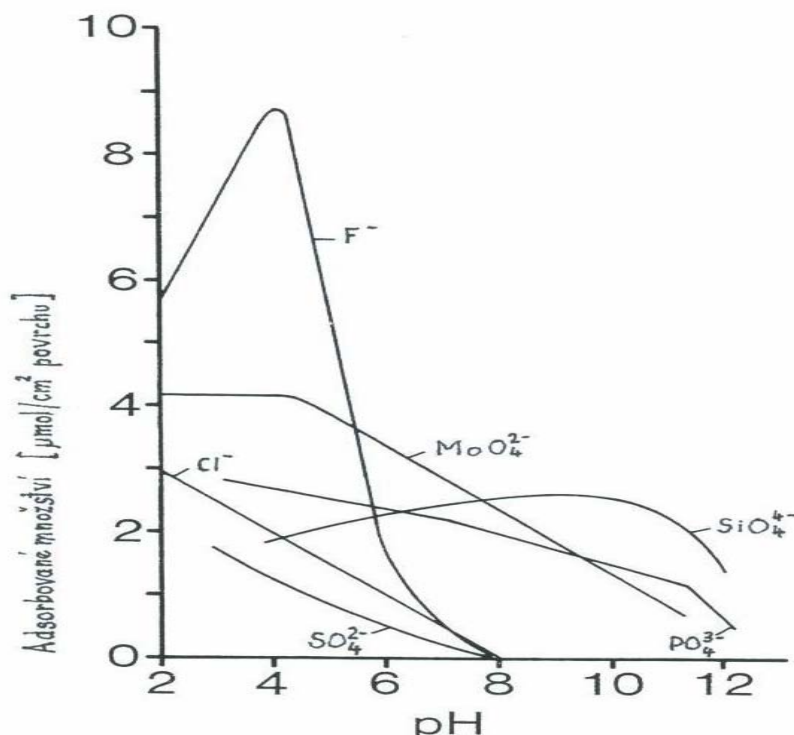
Z různých aniontů jsou nespecificky a tedy poměrně volně vázány chloridy, dusičnany a zčásti sírany (HSO_4^- je zřejmě vázán specificky). Fosforečnany, molybdenany, arzeničnany, křemičitany a pravděpodobně i boritany a řada organických aniontů jsou oproti tomu sorbovány specificky a tedy ve větším množství a pevněji než nespecificky sorbované. Všeobecně pevnost vazby a tím též velikost sorpce za jinak stejných podmínek vykazují přibližně toto pořadí: fosforečnany = arzeničnany > křemičitany > molybdenany >> sírany > chloridy = dusičnany. Protože forma aniontu, tj. míra protonizace, je silně závislá na hodnotě pH, je na ní závislé i toto pořadí.

Podle této řady si anionty navzájem konkurují. Adsorpci fosforečnanů snižují křemičitany, jednoduché organické anionty (citronany, šťavelany) a fulvokyseliny, adsorpci molybdenanů pak fosforečnany. V půdách silně adsorbujících fosforečnany se může zvýšit přijatelnost P pro rostliny přidavkem křemičitanu, obecně zřejmě pouze v neutrální oblasti.

3.3.2.3. Hodnota pH

Z rovnice 3-10 plyne, že nespecifická adsorpce aniontů roste se stoupající koncentrací H^+ iontů, tedy s klesající hodnotou pH, protože přibývá kladně nabitých míst rostoucí protonizací povrchu. Chloridy a dusičnany se proto pod IB v rostoucí míře sorbují s klesající hodnotou pH.

Totéž v principu platí i pro specificky adsorbované anionty (obr. 3-17, 3-18) jako fosforečnany, arzeničnany, molybdenany aj. Jak již bylo uvedeno, jsou však tyto anionty vázány již při zápornějším náboji povrchu, tedy nad IB. I zde lze pokles adsorpce s rostoucí hodnotou pH vysvětlit snížením kladného náboje povrchu a rostoucím záporným nábojem vícemocných aniontů (např. $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), ale též vzrůstající konkurencí OH^- - iontů, které mohou nahradit aniont průběhem reakce 3-12 v opačném směru.



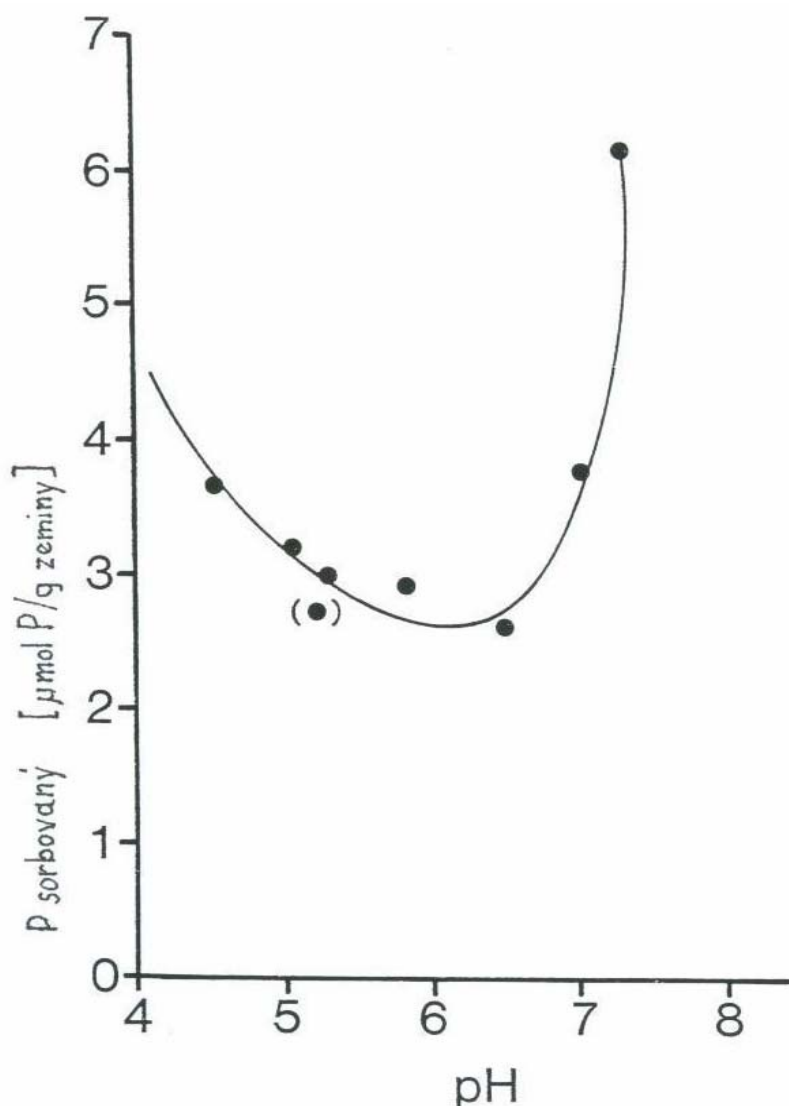
Obr. 3-18. Adsorpce různých aniontů na goethitu (α -FeOOH) v závislosti na hodnotě pH. (Hingston F.J., Posner M., Quirk J.P., in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno)

Tyto souvislosti byly především zjištěny na čistých sorbentech, jako je např. goethit (FeOOH) nebo gibbsit [Al(OH)₃]. Obr. 3-18 ukazuje příklad adsorpce aniontů goethitem. Vyplývá z něj, že vázané množství je u specificky adsorbovaných aniontů, fosforečnanu, molybdenanu, křemičitanu a fluoridu vyšší, než u Cl⁻ nebo SO₄²⁻ a je oproti jim ještě zřetelné i nad IB (pH ≈ 8). Vždy však sorbované množství s rostoucí hodnotou pH klesá. Hodnoty pH obou zlomů na křivce pro fosforečnan odpovídají hodnotám pK₂ a pK₃ kyseliny fosforečné, na nichž vždy začínají převládat nejbližší výše nabitě formy aniontu. Adsorpce křemičitanu při hodnotě pH < 9 opět klesá, protože zde stále větší podíl kyseliny křemičité existuje jako neutrální molekula H₄SiO₄ (pK₁ = 9 až

10) a ta je podstatně slaběji adsorbovaná než aniont H₃SiO₄⁻. Podobně jako křemičitan se chová také boritan, který má adsorpční maximum při hodnotě pH ≈ 9 a existuje zde jako aniont B(OH)₄⁻. Závislost adsorpce specificky sorbovaných aniontů na hodnotě pH se tedy při hodnotách pK příslušné kyseliny mění zvlášť výrazně.

Rovněž v půdách většinou při pH < 7 vzrůstá adsorpce aniontů. Vazba fosforečnanu však ve slabě alkalické oblasti může opět vzrůstat (obr. 3-19), a to nejspíše kvůli tvorbě těžko rozpustných Ca-fosforečnanů, která je v této oblasti hodnot pH podporována vysokou koncentrací Ca. Tento výsledek je v souladu s dlouholetými zkušenostmi s vápněním.

U zemin s třívrstevnými minerály vazbu fosforečnanu zjevně podporuje i výměnný Ca, protože náhrada Ca např. K může vnést měřitelná množství P do roztoku. Toto zjištění se vykládá tak, že pevně ulpívající Ca lépe stíní záporný náboj na spodových plochách krystalků jílových minerálů než jednomocný kationt a tím umožňuje adsorpci fosforečnanu na postranních plochách.



Obr. 3-19. Adsorpce fosforečnanu na sprašové zemině, jejíž hodnota pH byla měněna přidavkem HCl nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [koncentrace P v rovnovážném roztoku $c=0,2 \text{ mmol/l}$, (•) = původní zemina]. (Schwertmann U., Amann H., in: Scheffer, Schachtschabel l.c., upraveno).

3.4 Literatura (příklady)

1. Barrow N.J.: Adv. Agron. 38, 183 – 230 (1985).
2. Cílek V.: Tsunami je stále s námi. Alfa Publishing, s.r.o., Praha 2006.
3. Couto W., Lathwell D.J., Bouldin D.R.: Soil Sci. 127, 108 – 116 (1979).
4. Čícel B., Novák I., Horváth I.: Mineralógia a kryštalochémia ílov. Vydavateľstvo SAV, Bratislava 1969.
5. Espizoza W., Gast R.G., Adams R.S.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39, 842 – 846 (1975).
6. Fiedler H.J.(ed.): Bodenschutz. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1984.
7. Goldberg S., Sposito G.: Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 772 – 783 (1984).
8. Greenland D.J., Hayes M.H.B.(ed.): The Chemistry of Soil Processes. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Toronto, 1981.
9. Gupta S., Häni H.: Methoden für Bodenuntersuchungen. Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld - Bern 1989.
10. Helling Ch.S., Chesters G., Corey R.B.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, 517 – 520 (1964).
11. Jasmund K., Lagaly G.: Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopf, Darmstadt 1993.
12. Kinniburgh D.G., Jackson M.L., Syers J.K.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 40, 796 – 799 (1976).
13. Konta J.: Jílové minerály Československa. NČSAV, Praha 1957.
14. Kutílek M.: Vodohospodářská pedologie. SNTL/ALFA, Praha 1978.
15. Kümmel R., Papp S.: Umweltchemie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988.
16. Matula J.: Kationtová výměnná kapacita půdy a její využití ke hnojení. Agrochémia 24, 11, 333 – 337 (1984).
17. Němeček J., Smolíková L., Kutílek M.: Pedologie a paleopedologie. Academia, Praha 1990.
18. Neuberg J.(ed.): Komplexní metodika výživy rostlin. Metodiky pro zavádění výsledků výzkumu do zemědělské praxe, 1/1990. UVTIZ, Praha 1989.
19. Parfitt R.L.: Adv. Agron. 30, 1. In: Theng B.(ed.): Soils variable charge. NZ Soil Sci. Soc. 1980.
20. Schachtschabel P.: Kolloidbeih. 51, 199 – 276 (1940).
21. Scheffer F., Schachtschabel P.: Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Aufl.. F. Enke Verlag, Stuttgart 1992.
22. Sirový V. et al.: Průzkum zemědělských půd ČSSR (Souborná metodika), 3. díl, Metodika laboratorních rozborů. MZVŽ, Praha 1967.
23. Smolík L.: Studie o sorpčním komplexu půd. Sbor. ČAZ 1932.
24. Smolík L.: Studie o půdních koloidech. Sbor. ČAZ 1933.
25. Smolík L.: Pedologie. SNTL, Praha 1957.
26. Šarapatka B., Dlapa P., Bedrna Z.: Kvalita a degradace půdy. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2002.
27. Šatava V.: Úvod do fyzikální chemie silikátů. SNTL, Praha 1965.
28. Šmíd J.(ed.): Měníče iontů, jejich vlastnosti a použití. SNTL, Praha 1957.
29. Thompson H.S.: J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 68-74 (1850).
30. Trávník K. et al.: Metodický návod pro hnojení plodin. ÚKZÚZ, odbor APVR, Brno 2001.
31. Vohlídal J., Julák A., Štulík K.: Chemické a analytické tabulky. Grada Publishing, Praha 1999.
32. Way J.T.: J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850), 13, 123 (1852), 15, 491(1855).

33. Weiss Z., Kužvart M.: Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. Karolinum, Praha 2005.
34. Zbíral J.: Jednotné pracovní postupy, Analýza půd I, 2. vydání. ÚKZÚZ, Brno 2002.
35. Zbíral J.: Stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity půd extrakcí roztokem chloridu hexaamminkobaltitého (CoHEX). Bulletin 2004 laboratorního odboru, roč. VIII, č.1/2004, str. 25 – 48. ÚKZÚZ, Laboratorní odbor, Brno 2004.
36. Zbíral J., Honsa I., Malý S., Čížmár D.: Jednotné pracovní postupy, Analýza půd III, 2. vydání. ÚKZÚZ, Brno 2002.
37. ISO 13 536 Soil quality - Determination of the potential cation exchange capacity and exchangeable cations using barium chloride buffered at pH 8,1. ISO, 1995.
38. ČSN ISO 11 260 Kvalita půdy. Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého (1998).
39. ČSN 71 7143 Jakost vody pro závlahu (květen 1991).
40. ČSN 83 0634 Jakost vody pro závlahu (únor 1971).

Bulletin Národní referenční laboratoře XII 2008/3

Ročník: XII, č. 3
Vydal: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v roce 2008
Odpovědný redaktor: RNDr. Jiří Zbíral, Ph.D.
Technická spolupráce: Ing. Iva Strížová
Náklad: 150 výtisků
Počet stran: 55
Tisk: ÚKZÚZ, Hroznová 2, 656 06 Brno, tel.: 543 548 111
e-mail: ukzuz@ukzuz.cz

Texty neprošly jazykovou úpravou.

ISSN 1801-9196