

Ca-45 izotóp kicserélődésének vizsgálata kalciumkarbonáton, kalciumszulfáton és kalciummal telített agyagokon

M. A. ABDEL SALAM

Sivatagi Intézet, Talajtani Osztály, Kairó, E. A. K.

A radioizotópoknak a kicserélődési folyamatok tanulmányozásánál való felhasználása a talajtanban igen fontos és jelentős. AMER [3] P-32-t alkalmazott a talajokban levő kicserélhető foszfor meghatározására és ugyancsak ő mérte a talaj foszfortartalmú anyagainak felületét ezzel a módszerrel. Sikeresen használták a P-32-t a talaj, talajoldat és növények között végbemenő ioncsere vizsgálatára (ULRICH és társai [11]). MOCADY és mások [6] a nedvességnek a talaj kicserélődési kapacitására való befolyását vizsgálták Na-22 és Rb-86 izotópok segítségével. Azt találták, hogy a mért kicserélődési kapacitás függ az alkalmazott kationok milyenségétől és nagyobb értéket találtak Rb, mint nátrium esetében. A nátriumkarbonát viselkedését a talajban, valamint az ezzel kapcsolatos fizikokémiai folyamatokat, amelyeknek fontossága a talajásványokban és a talajokban igen nagy, SZABOLCS [9], SZABOLCS és DARAB [10] Ca-45 és Na-24 izotóp felhasználásával vizsgálták.

A talaj kicserélhető Ca tartalmának vizsgálatára a Ca-45 sikeresen alkalmazható az egyensúlyi oldatoknál, olyan esetekben, mikor a kiszorításos módszerek komoly hibával járnak (BLUME és SMITH, [4], ROSENQUIST [8], ABDEL SALAM és mások [1]). Későbbiekben ABDEL SALAM és ABU ZAHRA [2] azt találta, hogy a kalcium a kalciumkarbonátban, foszfátban és szulfátban ugyancsak kicserélődik Ca-45-tel és ennek következtében jelenlétük a talajban befolyásolja a kicserélhető Ca meghatározását egyensúlyi oldatok esetében. Ezt a kicserélődést főképp felületi adszorpcióval hozták kapcsolatba.

Általánosan elfogadott, hogy heterogén izotóp kicserélődés esetében néhány részreakció játszik szerepet, mint pl. a folyadékfázis diffúziója, ionadszorpció a kristályfelületeken, a szilárd fázisban lejátszódó diffúzió és a disszociáció következtében beálló újra kristályosodás (IONESCU és mások [5]). Az előbbieken alapján indokolt, hogy Ca-45-tel vizsgáljuk a részreakciók hatását különböző, Ca tartalmú (kalciumkarbonát, kalciumszulfát, kalciummal telített agyagásványok) adszorbenseken.

Anyag és módszer

Tiszta agyagásványokat alkalmaztunk a kísérlet céljára, mégpedig istenmezei bentonitot, füzérradványi ill.tet és zettlitzi kaolinitot. Ezeket kalciummal telítettük, kalciumkloriddal való kezelés segítségével, azután gondosan mostuk a klorid-reakció kimaradásáig. Ezt követte 105° C-on történő szárítás, majd őrlés és szitálás. Mind a három agyagásvány esetében olyan

frakciót nyertünk, amelyben a részecskék átmérője: 250, 160 és 80 mikron volt. A röntgen, valamint DTA elemzések azt mutatták, hogy igen tiszta készítmények birtokába jutottunk. A kémiai elemzéseket az 1. táblázat mutatja be. A kísérletekhez ugyancsak analitikai tisztaságú CaCO₃-t és CaSO₄ · 2H₂O-t alkalmaztunk.

1. táblázat

A tanulmányozott agyagásványok kémiai összetétele %-ban

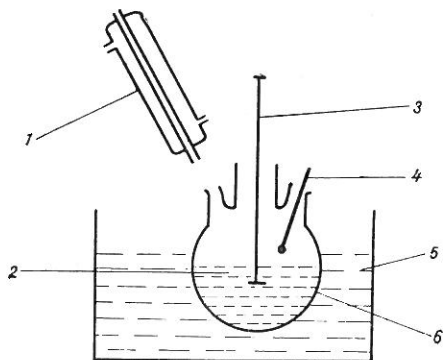
(1) Anyag	(2) Izzítási vesztés	SiO ₂	R ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Bentonit	5,84	65,77	19,67	17,15	2,48	4,67	2,67	0,56	0,41
Illit	11,68	45,00	—	25,10	4,75	1,65	3,75	—	—
Kaolinit	13,34	43,20	—	37,80	2,50	1,00	1,00	—	—

A táblázat adatait Darab Katalin (Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet, Budapest) bocsátotta rendelkezésre, amelyért itt mondok köszönetet.

Az egyensúlyi oldat 0,01 mol/liter kalciumkloridot tartalmazott és ezt jeleztük Ca-45-tel, úgy, hogy a specifikus aktivitás 527 $\mu\text{C/gCa}^{40}$ volt. Az agyagásványmintáknál a szilárd anyag aránya a folyadékhoz 1 : 100 míg az egyéb adszorbenseknél 1 : 200 volt. A szuszpenziót mechanikusan kevertük, s ez alatt, mint az 1. ábra mutatja, állandó hőmérsékletet tartottunk fenn. Különböző időszakokban 10 ml mintát vettünk, és a fázisok gyors szétválasztása után a folyadékból határoztuk meg az aktivitást.

A radioaktivitás mérését a következőképpen végeztük: 0,25 ml radioaktív oldatot egy polietilén fedővel záródó 20 ml-es tűzálló edénybe pipettáztunk. Ehhez adtuk azt a „foszforoldatot”, amelyben 4 ml abszolút alkohol és 5 ml difenil oxazol volt. A difenil oxazol 3 g reagensnek 1 liter toluolban való oldása útján készítettük. Az oldat aktivitásának mérésére béta szcintillációs folyadékszámológót használtunk (Ekco Type N 664 C.). A nyert aktivitás értékeket hasonlítottuk össze az eredeti CaCl₂ oldat aktivitási értékeivel.

Az oldatban levő Ca²⁺-nak továbbá a kicserélhető Ca²⁺-nak és a felületnek a meghatározására az irodalomban leírt, gyakorlatban jól bevált módszereket alkalmaztunk (RICHARDS, [7]). A kicserélhető Ca-ra vonatkozó értékek a következők voltak: 81 a bentonit, 26,3 az illit és a 15 mgeé./100 g a kaolinit esetében. Ezek az értékek jól megegyeznek az illető agyagásványoknak az irodalomban közölt kicserélődési kapacitás értékeivel.



1. ábra

Az izotópos kicserélődési folyamatok tanulmányozására használt berendezés sematikus ábrázolása. 1. Hűtő. 2. Jelzett CaCl₂ oldat. 3. Keverő. 4. Hőmérő. 5. Ellenőrzött hőmérsékletű vízfürdő. 6. 1 literes pyrex-üveg lombik

Eredmények értékelése

A nyert aktivitásértékekből határoztuk meg a kicserélődési %-t, tehát σ_t -t, amely a következő egyenletből számítható:

$$\sigma_t = \frac{A_o - A_t}{A_o} \times 100$$

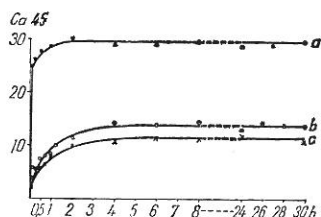
ahol A_o az oldat aktivitása, A_t az oldat aktivitása t időpontban.

A 2. ábrán ábrázoltuk a σ_t -t, mint az idő függvényét, bentonit, illit és kaolinit esetében. σ_t aránylag rövid idő alatt konstans értéket ér el. Hasonló eredményeket találtak Ca-45 alkalmazása esetében kalciumkarbonáttal és $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -val való kicserélődési reakciónál ABDEL SALAM és mások [2]). A σ_t egyensúly esetében arányos az agyagásvány kicserélődési kapacitásával.

2. táblázat

Felület m²/g; etilén glikol módszerrel meghatározva

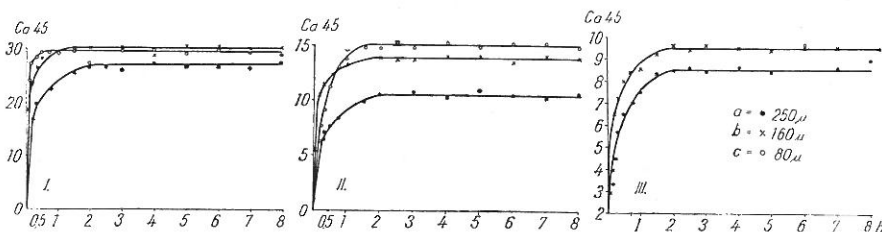
(1) Anyag	(2) Részecske átmérő (mikron)		
	250	160	80
Bentonit	732,5	781,4	804,9
Illit	138,4	145,5	145,1
Kaolinit	35,5	49,8	—
CaCO ₃	—	—	30,4
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	—	—	48,9



2. ábra

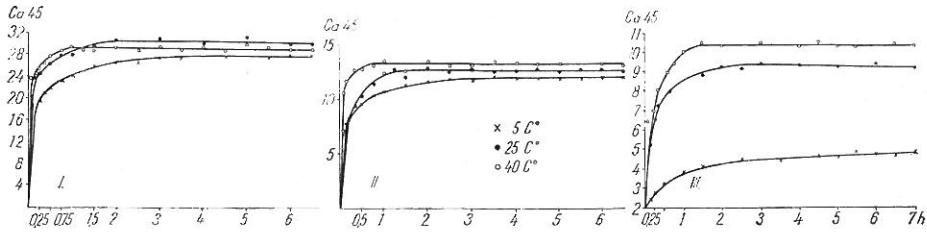
A kicserélt Ca-45% (σ_t) az idő függvényében, bentonit (a), illit (b) és kaolinit (c) esetében

A 3. ábra bemutatja a σ_t összefüggését a különböző agyagrészecskék átmérőjével, az idő függvényében. A kicserélt Ca-45 mennyiségének különbsége a 250 mikronos frakció és a többi részecske frakció közt igen szembetűnő, míg a többi részecske frakció egymás közötti különbsége nem annyira lényeges. A felületmérések eredményei a 2. táblázatban láthatók. Meg kell jegyezni, hogy az egyensúlyi viszonyokra jelentős hatást gyakorol a részecske átmérők nagysága, mégpedig olyan módon, hogy az egyensúly aránylag rövidebb idő alatt beáll a kisebb frakciók esetében. Ez a körülmény nyilvánvalóvá teszi, hogy az egységes részecske átmérőknek milyen nagy szerepe van az izotóp kicserélődési méréseknél és ezért jobb minden szárítás és őrlés nélkül végezni a vizes szuszpenziók szeparálását.



3. ábra.

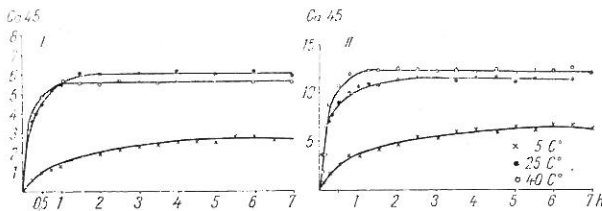
A kicserélt Ca⁴⁵% (σ_t) az idő függvényében, bentonit (I), illit (II) és kaolinit (III) agyag esetében. Részecske átmérő: a) 250 μ; b) 160 μ; c) 80 μ



4. ábra

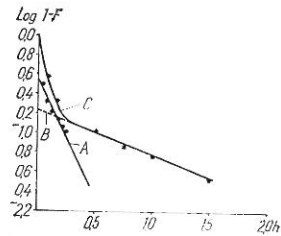
A kicserélt Ca⁴⁵ % (σ_t) az idő függvényében, bentonit (I), illit (II) és kaolinit (III) esetén, 5, 25 és 40 C°-on

Mind a 160 mikron átmérőjű agyagásványoknál, mind pedig a CaCO₃ és CaSO₄ · 2H₂O-val végzett kísérleteknél 5, 25 és 40 C°-on is végeztünk méréseket. A 4.—5. ábrákon feltüntetett anyagban azt láthatjuk, hogy a reakciók mérhető sebességgel mentek végbe. Általában 40 C°-on az egyensúly többé-kevésbé megegyezően egy óra alatt állt be, míg 5 C°-on még 7—8 óra múlva sem ment teljesen végbe a reakció.



5. ábra

A kicserélt Ca⁴⁵ % (σ_t) az idő függvényében CaCO₃ (I) és CaSO₄ · 2 H₂O (II) esetében 5, 25 és 40 C°-on



6. ábra

Log (1-F) az idő függvényében bentonit (25 C°-on) esetén. (Módszer össze-tett görbék felbontására.)

Ezek a görbék azt is mutatják, hogy a reakciók nem tekinthetők homogéneknek. A sebességi állandók meghatározására a Mackay egyenletet alkalmaztuk, amely sikeresen használható fel heterogén izotóp kicserélődési reakciók esetén (IONESCU és mások [5]):

$$R = \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln[1 - F]$$

ahol a és b a kezdeti koncentráció, a két fázis mindegyikére vonatkoztatva grammatomsúlyban kifejezve, R pedig a sebességi állandó, g-atom/sec-ban. F a t idő alatt kicserélt izotóp mennyisége, viszonyítva az egyensúlyi kicserélt izotóp mennyiségéhez.

Ezekből számítottuk a log (1-F)-et, amelyet az idő függvényében ábrázoltunk. Ennek egyik példája látható a 6. ábrán, bentonit esetében 25 C°-on. A görbe utolsó szakaszát extrapolálás segítségével nyertük. A grafikus extrapolálással nyert A és B görbe mutatja azokat a részfolyamatokat, amelyeket a teljes kicserélődésből vezetünk le. Azt is meg kell

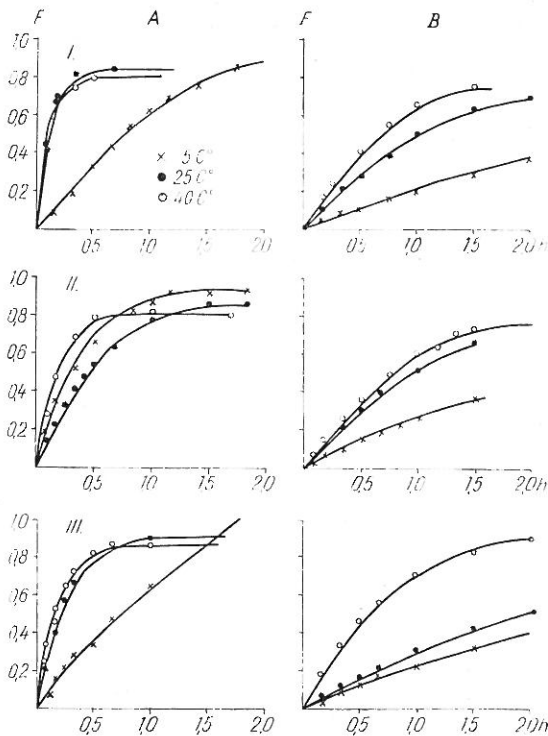
3. táblázat

A részfolyamatok sebességi állandói a megadott hőmérsékleteken g atom/sec

(1) Anyag	(2) Hőmérséklet C°					
	5		25		40	
	A	B	A	B	A	B
Bentonit	$7,74 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-9}$	$19,20 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$33,1 \cdot 10^{-8}$	$17,7 \cdot 10^{-9}$
Illit	$4,46 \cdot 10^{-8}$	$3,83 \cdot 10^{-9}$	$4,78 \cdot 10^{-8}$	$8,80 \cdot 10^{-9}$	$7,69 \cdot 10^{-8}$	$2,52 \cdot 10^{-8}$
Kaolinit	$2,19 \cdot 10^{-8}$	$8,59 \cdot 10^{-10}$	$6,56 \cdot 10^{-8}$	$7,53 \cdot 10^{-9}$	$7,09 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,41 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$5,92 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	$2,60 \cdot 10^{-7}$	$4,71 \cdot 10^{-8}$	$5,30 \cdot 10^{-7}$	$13,63 \cdot 10^{-8}$	$13,72 \cdot 10^{-7}$	$36,44 \cdot 10^{-8}$

azonban állapítani, teljesen valószínű, hogy mindegyik fázis más jelenségek közrehatásának az eredménye is, amelyek egymásra szintén hatást gyakorolnak és ezért összehasonlítható sebességgel szerepelnek, amelyek egy megfigyelt egyensúlyt alkotnak (IONESCU és mások, [5]).

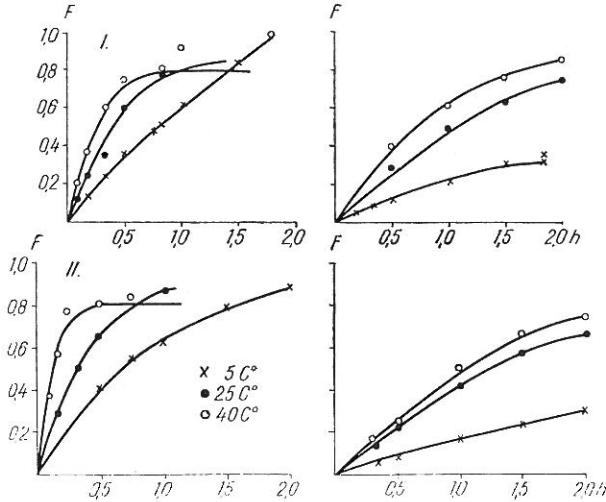
A számított sebességi állandókat a megfelelő szakaszokra adtuk meg, a megfelelő hőmérsékletre vonatkoztatva, g atom/sec-ban (3. táblázat).



7. ábra

Kicszerélődési frakciók A és B folyamat idejének függvényében bentonit (I), illit (II) és kaolinit (III) esetében

Abból a célból, hogy a két reakció mindegyikét, amelyek az A, illetve B folyamatnak felelnek meg, egymástól függetlenül tanulmányozhassuk, az értékeket a megfelelő görbékéből számítottuk. A kicserélődési frakciókat a három mért hőmérsékleten nyertük 1-F-től F-ig haladva. A 7.—8. ábrák bemutatják a számított F-értékeket az A és B folyamatokra vonatkoztatva, mint az idő



8. ábra

Kicserélődési frakciók A és B folyamat idejének függvényében CaCO_3 (I) és $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) esetében

függvényét az alkalmazott agyagok és sók esetében. Az első folyamatnak megfelelő reakciók nagyobb mértékben mennek végbe alacsonyabb hőmérsékleten, jóllehet, a kicserélődés sebessége nő a hőmérséklet emelésével. Más szavakkal az első folyamat hosszabb ideig tart alacsony hőmérsékleten. Ebből megállapítható, hogy a reakció első lépéseiben az adszorpció az uralkodó folyamat.

Ezek a folyamatok igen lassúak alacsony hőmérsékleten és a sebesség az emelkedő hőmérséklettel párhuzamosan növekszik. Ezek alapján ésszerű azt feltételezni, hogy a reakciónak ez a fázisa kapcsolatban van az öndiffúzióval és átkristályosodással, jóllehet az is igen valószínű, hogy az adszorpció nem áll meg, hanem inkább egyensúlyban marad.

A fenti kutatásokat az MTA Talajtani és Agrokémiail Kutató Intézetének Sziklatutató Osztályán végeztem. Köszönetemet kell kifejeznem Rédy Lászlónénak, valamint az osztály és izotóp laboratórium többi munkatársának. Különösen köszönet illeti dr. Szabolcs Istvánt, az osztály vezetőjét és az intézet igazgatóját, hasznos tanácsaiért és a munkában való állandó tudományos és technikai segítségért.

Összefoglalás

A kalciumion adszorpcióját tanulmányoztuk CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, valamint kalciummal telített agyagásványokon, Ca-45 -tel való kicserélődés segítségével. A kicserélődési százalék, σ_t a vizsgálatok alapján kismértékben változott a különböző részecskeátmérők esetében. A görbék arra mutatnak, hogy a reakciók nem tekinthetők homogéneknek. Az 5, 25 és 40 °C-on végzett mérések eredményeit görbéken ábrázoltuk és ezeket mint komplex dezintegrált görbéket analizáltuk. Ilyen elemzés útján arra a következtetésre jutottunk,

hogy két főfolyamattal állunk szemben, az A és B folyamatokat egymástól különböző sebességi állandói alapján és ezekhez az elemzésekhez Mackay egyenletét alkalmaztuk, amely használható a heterogén izotóp kicserélődési reakciók esetében.

Irodalom

- [1] ABDEL SALAM, M. A. & HASHISH, S.: The use of Ca-45 for the determination of exchangeable calcium in soils containing appreciable amounts of calcium carbonate and gypsum. The Peaceful Uses of Atomic Energy, 2nd UN Conf., Geneva. P/1497. 172—175 p. 1958.
- [2] ABDEL SALAM, M. A. & ABU ZAHRA, R. H.: Isotopic exchange of Ca-45 in CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Soil Sci. **102**. 255—257. 1966.
- [3] AMER, F.: Determination of P-32 exchangeable phosphorus in soils. Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies. 43—58. p. Proc. Ser. IAEA. Vienna. 1962.
- [4] BLUME, J. M. & SMITH, D.: Determination of exchangeable calcium and cation exchange capacity by equilibration with Ca-45. Soil Sci. **77**. 9—17. 1954.
- [5] IONESCU, S., NEGOESCU, I. & GAINAR, I.: Some heterogeneous isotopic exchange reactions. The Peaceful Uses of Atomic Energy, 2nd UN Conf., Geneva. 20, P/1279, 123—127 p. 1958.
- [6] MOCADY, R. et al.: Cation exchange phenomena as affected by the soil moisture content. Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies. 31—42. p. Proc. Ser. IAEA. Vienna. 1962.
- [7] RICHARDS, I. A.: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Agric. Handbook. No. 60. Dept. Agric. Washington. 1954.
- [8] ROSENQUIST, I. T.: Cation exchange capacity of soil determined by Ca-45. Proc. 2nd Radioisotope Conf. sponsored by the A.E.R.E. Harwell. 1 412—416 p. 1954.
- [9] SZABOLCS, I.: Investigations with radioactive tracers of the formation and behaviour of sodium carbonate in soils. Isotopes and Radiation in Soil-Plant Nutrition Studies. 37—51. p. Proc. Ser. IAEA. Vienna. 1965.
- [10] SZABOLCS, I. & DARAB, K.: New trends of ion exchange studies on saline and alkali soils. Techn. Rep. Ser. No. 48. 26—36. p. IAEA. Vienna. 1965.
- [11] ULRICH, B., LIN, H. & KARAPORKAR, H.: Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates, soil solution and plant. Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies. 59—74 p. Proc. Ser. IAEA. Vienna. 1962.

Érkezett: 1966. október 20.

Isotopic Exchange of Ca^{45} with CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and Ca Saturated Clays

M. A. ABDEL SALAM

Desert Institute, Mataria, Cairo, UAR

Summary

The Ca^{2+} ion in CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and in calcium saturated clays exchanges with Ca^{45} . The percentage exchange σ_t was found to be a slightly affected with the particle size diameter of the studied materials. The curves indicate that the reactions are not homogeneous. Thus measurements are undertaken at 5, 25 and 40 C° and the results are analysed as in the case of complex disintegration curves. Thus the two main processes, A and B are identified and their velocity constants are calculated by applying Mackay's equation which is valid for heterogeneous isotopic exchange reactions.

Table 1. Chemical analysis of the studied clays, %. (1) Material. (2) Loss on ignition.

Table 2. Surface area in m^2/g as determined by the ethylene glycol method. (1) Material. (2) Particle size diameter (micron).

Table 3. Velocity constants for the corresponding phases and temperatures in g atom/sec. (1) Material. (2) Temperature.

Figure 1. Schematic illustration of the apparatus used to study the isotopic exchange processes. 1. Condenser. 2. Labelled CaCl₂ solution. 3. Stirrer. 4. Thermometer. 5. Temperature controlled water bath. 6. One liter capacity pyrex glass bottle.

Figure 2. Ca⁴⁵ exchanged (σ_t) as a function of time for a: bentonite, b: illite, c: kaolinite clays.

Figure 3. Ca⁴⁵ exchanged (σ_t) as a function of time for bentonite (I), illite (II) and kaolinite (III) clays. Particle size in diameter (μ): a) 250, b) 160, c) 80.

Figure 4. Ca⁴⁵ exchanged (σ_t) as a function of time for bentonite (I), illite (II) and kaolinite (III) at 5, 25 and 40 C°.

Figure 5. Ca⁴⁵ exchanged (σ_t) as a function of time for CaCO₃ (I) and CaSO₄ · 2 H₂O (II) at 5, 25 and 40 C°.

Figure 6. Log (1-F) vs. time for the bentonite 25 C° curve as a means of resolution for composite curves.

Figure 7. Exchange fractions vs. time of processes A and B for bentonite (I), illite (II) and kaolinite (III).

Figure 8. Exchange fractions vs. time of processes A and B for CaCO₃ (I) and CaSO₄ · 2 H₂O (II).

Изучение реакций обмена изотопа Ca⁴⁵ на карбонате кальция, сульфате кальция и глинах, насыщенных кальцием

М. А. АБДЕЛ САЛАМ

Огдел почвоведения Института Пустынь, Каир, А. О. Р.

Резюме

С помощью изотопа Ca⁴⁵ изучалась адсорбция ионов кальция карбонатом кальция, сульфатом кальция, а также глинистыми минералами, насыщенными кальцием. На основании исследований можно сказать, что процент обмена, σ_t в зависимости от размера различных частичек изменяется в значительной степени. Кривые указывают на то, что протекающие реакции не однородны. Данные измерений, проведенных при температурах 5, 25 и 40° C изобразили кривыми и анализировали их как комплекс дезинтегральных кривых. Таким путем пришли к выводу, что мы имеем дело с двумя главными процессами. Процессы А и В были разделены на основании различия постоянных скорости и для их характеристики применялось уравнение Маскау, которое может применяться в случае гетерогенных изотопных обменных реакций.

Табл. 1. Химический состав изученных глинистых минералов в %. (1) Материал. (2) Потеря от прокаливания.

Табл. 2. Поверхность в м²/г, определенная диэтилен-гликольным методом. (1) Материал. (2) Диаметр частичек (μ).

Табл. 3. Постоянные скорости части процессов при данной температуре г-атом/сек. (1) Материал. (2) Температура C°.

Рис. 1. Схематическое изображение оборудования, применяемого для изучения процессов изотопного обмена. 1. Холодильник. 2. Меченный раствор CaCl₂. 3. Мешалка. 4. Термометр. 5. Водяная баня с контрольной температурой. 6. Колба из ругех стекла емкостью в 1 л.

Рис. 2. Обменный Ca⁴⁵ (σ_t) в зависимости от времени, в случае бентонита а), иллита б) и каолинита (с).

Рис. 3. Обменный Ca⁴⁵ (σ_t) в зависимости от времени в случае бентонита (I), иллита (II) и каолинита (III). Диаметр частичек: а) 250 μ , б) 160 μ , с) 80 μ .

Рис. 4. Обменный Ca⁴⁵ (σ_t) в зависимости от времени, в случае бентонита (I), иллита (II) и каолинита (III) при температурах 5, 25 и 40° C.

Рис. 5. Обменный Ca⁴⁵ (σ_t) в зависимости от времени в случае CaCO₃ (I), CaSO₄ · 2H₂O (II) при температурах, 5, 25 и 40° C.

Рис. 6. Кривые бентонита, как функция времени логарифма (1 — F) при температуре 25° C.

Рис. 7. Фракции обмена в зависимости от времени процессов А и В, бентонит (I), иллит (II) и каолинит (III).

Рис. 8. Фракции обмена в зависимости от времени процессов А и В в случае CaCO₃ (I) и CaSO₄ · H₂O (II).