

Nátrium-kalcium ionkicserélődés dinamikája talajoszlopokban

FILEP GYÖRGY

Agrotechnikai Kutató Intézet Kémiai Osztálya, Nyíregyháza

Különböző összetételű sóoldatok talajon keresztüli áramlásakor végbemenő kémiai reakciók és kationkicserélődés folytán, a talajoszlopok mélységével változik a folyadék-, illetve a szilárd fázis kationjainak összetétele. E változások mértéke, s annak a hatóoldal területével és koncentrációjával való összefüggése régóta a gyakorlati érdeklődés előterében áll.

A kationkicserélődés és az ionadszorpció — mint ismeretes — döntő szerepet játszik a különböző talajjavító anyagok, műtrágyák vagy az öntöző vízben oldott sók és a talaj kölcsönhatásában. E kölcsönhatások közül mind elméleti, mind gyakorlati szempontból megkülönböztetett jelentősége van a folyadék fázis Na-ionjai és a talaj kicserélhető Ca- (Mg-) ionjai között lejátszódó ioncserének, mely bizonyos körülmények között szolonyeces talajok képződéséhez vezethet.

Tekintettel arra, hogy intenzív kationkicserélődésre és a talaj sókészletének erőteljesebb változására, hazánk természeti viszonyai között, elsősorban öntözött területeken lehet számítani, e jelenségek tanulmányozása az öntözés talajtani hatásának előrejelzéséhez s a nagyobb Na-tartalmú öntözővizek felhasználási körülményeinek értékeléséhez is elengedhetetlenül szükséges.

A talajokban végbemenő ioncsere törvényszerűségeit általában sztatikus körülmények között vizsgálják. A természetben viszont a kationkicserélődés mindig dinamikus folyamat, ezért az ilyen jellegű kísérletek gyakorlati szempontból is jelentősek. A kationcserefolyamatok dinamikus vizsgálata azonban mind kísérleti, mind elméleti szempontból nehézségekbe ütközik. Az elméleti modellek, a szükségszerűen alkalmazott egyszerűsítő feltételezések miatt, a természetes folyamatokhoz viszonyítva, a változásokat csak bizonyos eltérésekkel tükrözhetik. A kísérletek végrehajtásánál pedig elsősorban az jelent problémát, hogy a csere következtében megváltoznak a talaj fizikai és fiziko-kémiai tulajdonságai. Így, amikor a talaj Ca-ionjai Na-ra cserélődnek ki, a vízmozgás lassúbbodása, sőt teljes megszűnése következhet be. Ezért — mivel a kicserélődés törvényszerűségei a szilárd adszorbens és folyékony fázis kölcsönhatásának idejétől is függenek — a folyamat nyomonkövetése és elméleti jellemzése körülményes. A közel állandó átfolyási sebességet ezért egyes kutatók [2,5] szerkezetképző szintetikus polimerek alkalmazásával igyekeztek biztosítani. Ez különösen agyagos talajoknál indokolt.

Egy adott talajrétegben található kicserélhető kationok mélység szerinti eloszlásának jellemzésére már GAPON és GAPON [3] megkísérelték a kromatográfiás elmélet felhasználását, majd RIBLE és DAVIS [6] különböző kationpárok (nátrium, kalcium és magnézium ionok) cseréjét tanulmányozták modellkísérletekben. Igazolták, hogy a kationok egyensúlyi megoszlása a szilárd és folyadék

fázis között eltérő, vegyértékű kationok esetében függ attól, hogy a kicserélődés kezdetén melyik kation volt kicserélhető, illetve oldott állapotban. Így pl. a kationcserét ábrázoló görbék lényegesen különböznek aszerint, hogy a kísérlet folyamán kicserélhető kalciumot helyettesít-e a folyadék fázisban levő Na-ion (Na—Ca csere), vagy megfordítva. A törvényszerűségek elméleti leírására de Vault kromatográfiai elméletét használták. Mg—Ca és Na—Ca csere esetén, a talaj felső rétegében kielégítően egyeztek a kísérleti és elméleti adatok, az oszlop alsó felében azonban kicserélő oldat kationjának adszorpciója nagyobb mértékű volt, mint az elméleti értékek. Ca—Mg és Ca—Na csere esetében az előző folyamatokhoz viszonyítva nagyobb különbségeket találtak.

BOWER és munkatársai [2] HIESTER és VERMEULEN [4,11] egyenleteit vették alapul különböző sóoldatoknak adott ionnal vagy ionokkal telített oszlopon való áthaladásakor lejátszódó kicserélődés elméleti vizsgálatára, s ezeket alkalmasnak találták a kicserélő oldat kation koncentrációja és térfogata közötti összefüggés leírására.

THOMAS és COLEMAN [9] műtrágyák K-tartalmának mélységbeni eloszlását jellemezték a WALTER-féle kromatográfiai egyenlet segítségével.

Munkánkban egyrészt egy adott talajrétegen átáramló sóoldatok koncentrációváltozásának kísérleti és elméleti leírására, másrészt a kicserélhető kationok mélység szerinti eloszlásának jellemzésére törekedtünk.

Vizsgálati rész

Az eddigi vizsgálatok továbbvitele céljából megkíséreltük összehasonlítani:

- különféle anionokat (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- -ot) tartalmazó azonos töménységű (0,05 normalitású) Na-sóoldatok, valamint
- különböző töménységű (0,05 n és 0,1 n) NaCl oldatok áttörési görbéit, majd
- a 0,05 n oldatok nagyobb és kisebb átfolyási sebesség melletti hatását.

Kísérleteinkhez Ca-formára alakított, gyengén kilúgozott esernőzjom talaj felső, 0—20 cm-es rétegét használtuk. A CaCl_2 -dal kezelt talaj oldható sóit alkoholos mosással eltávolítottuk, s a továbbiakban az így nyert kalcium-talaj 0,25—2 mm közötti morzsafrakcióit vizsgáltuk.

A 4,63 cm átmérőjű, alul szitával elzárt műanyagcsövek mindegyikébe 282 g légszáraz Ca-talajt töltve, 16 cm magas oszlopokat készítettünk. A kísérlet megkezdése előtt az oszlopokat a Na sóoldatnak megfelelő töménységű CaCl_2 oldattal a szántóföldi vízkapacitásnak megfelelő mértékig telítettük, majd rávittük a Na-tartalmú kicserélő oldat szükséges mennyiségét. A talajoszlopok feletti folyadékszintet a kísérlet folyamán állandó értéken tartottuk.

Az átlagos átfolyási sebesség (\bar{v}) az oszlop teljes keresztmetszetére számítva mintegy 3,5 ml/perc ($0,21 \text{ ml/cm}^2$), illetve 0,1 ml/perc ($0,006 \text{ ml/cm}^2$) volt.

A kicserélődést, illetve a kicserélhető kationösszetételben bekövetkezett változásokat olyképpen igyekeztünk követni, hogy az eluátum meghatározott térfogatú részleteiben mértük a Ca- és Na-ionok koncentrációját, s az adatokat az átfolyt oldat térfogatának függvényében ábráztuk (1. ábra). A kicserélő oldat áramoltatását akkor szüntettük meg, amikor az oszlop alján távozó oldat Na-koncentrációja csak kismértékű változást mutatott és közelítően megegyezett a rávitt oldatával, azaz $(C/C_0)_{\text{Na}} \sim 1$. A Ca-ionokat komplexometriásan, a Na-ot lángfotométerrel határoztuk meg.

A folyamatok elméleti vizsgálatára a probléma két különböző elvi megközelítést — DE VAULT [10], valamint HIESTER és VERMEULEN [4] modelljét — választottuk. Mindkét modell lamináris áramlást tételez fel homogén pórusú anyagban. További megkötés, hogy a kísérlet folyamán a kicserélődési állandó és a kationkicserélő kapacitás nem változik.

Az egyensúlyi kromatográfiát leíró DE VAULT-elmélet az oldat olyan mértékű áramlását követeli meg, hogy a folyadék és a szilárd fázis kationjai között az egyensúly létrejöjjön. Fel kell tételezni tehát, hogy a csere az oszlop bármelyik rétegében azonnal lejátsszódik, így a vizsgált réteget az adott pillanatban egyensúlyi állapotban levőnek tekinthetjük. A csatornahatás és az iondiffúzió figyelmen kívül hagyható. RIBLE és DAVIS [6] ezt a modellt vették alapul a kicserélhető kationok mélységbeli eloszlásának leírására, s az elmélet továbbfejlesztésével a kationcsere-izotermák egyenleteihez jutottak.

Mivel az áttörési görbék menete (1. ábra) szoros kapcsolatban van a kationcsere-izoterma tulajdonságaival, a modell az áttörési görbék vizsgálatára is alkalmas. A továbbiakban megkíséréljük az elmélet felhasználását az oszlopot elhagyó oldat Na-koncentrációjának leírására, Na—Ca csere esetén.

A kifolyó és a felöntött oldat koncentráció viszonya (az effluens relatív koncentrációja) $K < 1$ esetekre felírható az alábbiak szerint:

$$C/C_0 = \frac{C_0 - \sqrt{\frac{QK}{V - \epsilon X} C_0 X}}{C_0 (1 - K)}, \text{ ebből}$$

$$C = \frac{C_0 - \sqrt{\frac{QK}{V - \epsilon X} C_0 X}}{C_0 (1 - K)} \cdot C_0 \dots [1]$$

ahol

- C = az oszlopot, illetve a vizsgált réteget elhagyó oldat Na-koncentrációja, mgeé/l
- C_0 = az oszlopra vitt oldat (influens) Na-koncentrációja, mgeé/l
- Q = az egységnyi hosszra vonatkoztatott kicserélő kapacitás, mgeé/cm
- ϵ = az egységnyi hosszra eső pórustérfogat, cm^3/cm
- V = a kiömlő oldat (effluens) térfogata, ml
- X = az oszlop (vagy a vizsgált réteg) hossza, cm
- K = a kicserélődési állandó.

A kicserélődési állandót a 0,05 n Na-oldatokkal (25%-on) egyensúlyba hozott Ca-talaj kicserélhető Na- és Ca- ionjainak, valamint ugyanezen kationok egyensúlyi oldatban mért koncentrációinak figyelembevételével, a következő összefüggés alapján számítottuk ki:

$$K_{\text{Na-Ca}} = \frac{[\text{Ca}] \cdot (\text{Na}_x)^2}{[\text{Na}]^2 \cdot (\text{Ca}_x) \cdot (\text{Na}_x + \text{Ca}_x)} \dots \dots \dots (2)$$

A képletben a szögletes zárójel a folyadék fázisban lévő koncentrációt mol/l-ben, az x index pedig az adszorbeált kationokat jelenti mgeé/100g-ban. $AK_{\text{Na-Ca}}$ a fenti képlettel számítható az egyensúlyi oldat kationjainak mgeé/l-ben kifejezett értékeiből is. Ebben az esetben azonban a „K” dimenziója nem $[\text{mol/l}]^{-1}$, hanem $[\text{mgeé./l}]^{-1}$ lesz és számértéke sem lesz azonos az előzővel. A vázolt körülmények között a Gapon-egyenlet alapján számított kicserélődési konstans használatát is kielégítőnek találtuk.

Nem egyensúlyi folyamatok vizsgálatára alkalmas HIESTER és VERMEULEN modellje, mely a mozgó oldatból a kicserélő felületre jutó ionok cseréjének leírására a másodrendű reverzibilis reakciók kinetikai elméletét használja. Az elmélet érvényességét talajoszlopokra BOWER et. al [2] is vizsgálták.

Az általános megfontolásokat [2, 4, 11] Na—Ca esetén az alábbiak szerint lehet egyszerűsíteni:

$$\lambda_{\text{kísér.}} = (C/C_0)_{\text{mért.}}$$

Ha $r > 1$, úgy

$$\lambda_{\text{elm.}} = (C/C_0) = \frac{r \sqrt{t/s} - \sqrt{r}}{(r-1) \sqrt{t/s}} \quad \dots (3)$$

ahol

$$t/s = \frac{C_0(V - X \cdot \alpha)}{Q \cdot t_{fs} \cdot X} =$$

$$= \frac{\text{az oldat által szállított}}{\text{az oszlopban telítéskor visszatartott anyag mennyisége.}}$$

Így

$$\lambda = (C/C_0)_{\text{Na}} = \frac{r \sqrt{\frac{C_0(V - X\alpha)}{Q \cdot t_{fs} \cdot X}} - \sqrt{r}}{(r-1) \sqrt{\frac{C_0(V - X\alpha)}{Q \cdot t_{fs} \cdot X}}} \quad \dots (4)$$

ebben az esetben a „K” dimenziója nem $[\text{mol/l}]^{-1}$, hanem $[\text{mge}/\text{l}]^{-1}$ lesz és számértéke sem lesz azonos az előzővel.

Jelölések:

- λ = az oldat koncentráció-arány paramétere, dimenzió nélküli mennyiség
- C_0 = kation (Na-) koncentráció a belépő oldatban, me/ml
- C = kation (Na-) koncentráció az oldatfázisban az oszlop adott pontjánál, me/ml
- r = egyensúlyi paraméter, dimenzió nélkül; ioncsere esetén $r = 1/K$. (K = a tömeghatás törvényén alapuló egyenlettel kapott egyensúlyi állandó)
- Q = kationkicszerelő kapacitás, mgeó/g
- t = oldatkapacitás (oldatbefogó képesség) paraméter, dimenzió nélkül
- s = oszlop kapacitás paraméter, dimenzió nélküli mennyiség
- V = a használt oldat térfogata, ml/cm²
- X = a talajoszlop mélysége, cm
- t_{fs} = a száraz talaj térfogatsúlya, g/cm³
- α = az oszlop oldattényezője (a talajoszlop térfogatának vízzel feltöltött hányada) dimenzió nélkül.

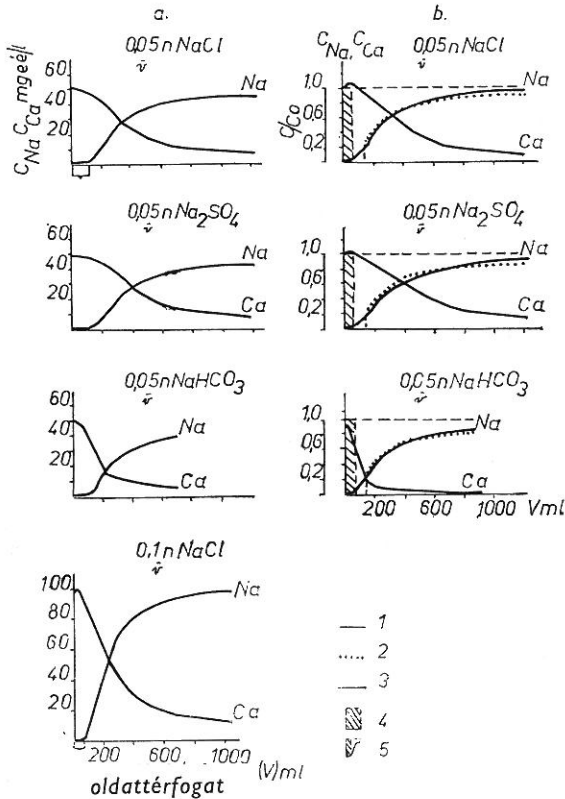
Ha a vizsgált réteg az oszlop vége, a folyadék fázisban mért kationkoncentráció helyett a számításokban az effluens koncentrációjának (C_{Na}) értékeit használhatjuk.

A kísérleti és elméleti eredmények összehasonlítása céljából először minden átfolyt mintarészletre kiszámítjuk a C/C_0 , valamint a t/s kísérleti értékeit, majd a C/C_0 -t a t/s függvényében ábrázoljuk. Ha az alkalmazott sóoldat Na-kationt tartalmaz, a monoionos talajban pedig adszorbeált Ca van jelen, a kifolyó oldat koncentrációja csak a t/s viszonytól függ, s így az oldat elméleti λ értékét meg lehet közelíteni a (4) egyenlettel (2. ábra). Az r értékét megkaphatjuk a $t/s = 1$ kísérleti adatoknak megfelelő λ értékek ismeretében. Ugyanis

$t/s = 1$ -nél az elméleti és kísérleti λ értékek megegyeznek, s az r számítható a

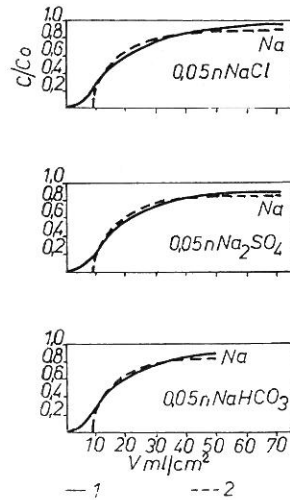
$$\lambda = \frac{r - \sqrt{r}}{r - 1} \dots\dots (5)$$

összefüggésből.



1. ábra

Különböző aniont tartalmazó nátriumsók áttörési görbéi eszerozjom talajoszlopon, C_{Na} , C_{Ca} = nátrium, ill. kalcium koncentráció az effluensben; V ml = az effluens térfogata. a) $\bar{v} \sim 0,21$ ml/cm²/min. b) $\bar{v} \sim 0,006$ ml/cm²/min./l. Kísérleti értékek mgé/l. 2. Számított értékek mgé./l. 3. C_{Ca} mért értékei az effluensben mgé./l. 4. Az oszlop áttörési kapacitása. 5. Az oszlop dinamikus kapacitása



2. ábra

A kísérleti és a (4) egyenlettel számított elméleti értékek összehasonlítása, ($\bar{v} = 0,006$ ml/cm²/min.). 1. Mért értékek 2. Számított értékek

Az oszlop fontosabb jellemzői az alábbiak: $\varepsilon = 7,73$ cm³/cm; $\alpha = 0,46$; $Q = 1,83$ mgé/g; $t_{fs} = 1,05$ g/cm³.

A 0,006 ml/cm²/min. átfolyási sebesség mellett kezelt talajoszlopok egy sorozatonál, egyrészt a kicserélhető kationok mélységbeli eloszlását, másrészt — az áttörési görbék ismeretében — a kicserélődés előrehaladását igyekeztünk nyomon követni. E célból 3 × 4 oszlopot NaCl, Na₂SO₄ és NaHCO₃ 0,05 n oldatának különböző mennyiségével kezeltünk. Így

1. az első oszlopra az áttörési pont közelébe eső 50 ml kicserélő oldatot,

2. a másodikra a görbe meredeken emelkedő szakaszának megfelelő 250 ml-t,

3. a harmadikra a lassan emelkedő szakaszt jellemző 500 ml-nyi mennyiséget,

4. a negyedikre pedig a telítést megközelítő 1200 ml-nyi kicserélő oldatot vittünk fel.

Az oldatmennyiségek átfolyása után oszloponként 5—5 rétegben (0—2 cm, 2—5 cm, 5—8 cm, 8—12 cm, 12—16 cm) meghatároztuk a talaj kicserélhető Na-tartalmát és a mért mennyiségeket az oszlop mélységének függvényében ábrázoltuk (3. ábra). A kicserélhető Na-ot és a talaj kicserélési kapacitását a RICHARDS [7] által leírt NH_4 -acetátos módszerrel vizsgáltuk.

Eredmények, következtetések

Az 1. ábrából mindenekelőtt az tűnik ki, hogy az áttörési görbék alakja megegyezik a kromatográfiás cseregörbékkel. A Na-ionok koncentrációja az effluensben egy meghatározott oldattérfogat (áttörési térfogat) után hirtelen nő (áttörési pont), majd fokozatosan eléri a kiindulási oldatnak megfelelő (vagy ahhoz közel eső) koncentráció szintet. Az áttörési térfogat és az alkalmazott oldat koncentrációjának szorzata adja az oszlop áttörési kapacitását. Az áttörési kapacitás nagysága számos tényezőtől függ. Így elsősorban az ionszere egyensúlyi állandójától (ezzel összefüggésben az oldat koncentrációjától, a kation megoszlási hányadosától), az oszlop méretétől (hossza, keresztmetszete), az átfolyási sebességtől, a talaj szilárd fázisának anyagi minőségétől, a szemcsemérettől stb., tehát az áttörési kapacitás adott ionra és oszlopra is csak meghatározott átfolyási sebességnél, adott koncentrációnál, illetve hőmérsékleten jellemző.

Az eluátum áttörés utáni Ca-koncentrációja kezdetben gyorsabban csökken, majd lassan közeledik az egyensúlyi értékhez. Ez a két eltérő lejtésű szakasz megfelelhet az adszorbens különböző helyein kötött Ca-ionok kicserélődésének, illetve részben eltávozásának az oszlopból.

Az áttörési görbék további értelmezéséhez figyelembe kell vennünk, hogy az oszlop a rávitt és a távozó Na-mennyiség közötti különbséget visszatartja. Amennyiben az adszorbens eredetileg nem tartalmazott Na-ionokat, ez a különbség az oszlop (Na-ra vonatkoztatott) kapacitását Na-visszatartó képességét (Q_{Na}) adja, mely az oldatban lévő és a kicserélhető Na-ionok összegéből adódik:

$$(\text{Na}_x \cdot t_{\text{fs}} + C'_{\text{Na}} \cdot \alpha) \cdot V_t, \text{ ahol}$$

V_t = az oszlop térfogata, cm^3 ; C'_{Na} = a folyadék fázis Na-koncentrációja.

Fentiek értelmében a visszatartott Na-mennyiség az oldat Na-koncentrációjának csökkenésével $(C_0 - C)_{\text{Na}}$ -val arányos.

Így

$$(\text{Na}_x \cdot t_{\text{fs}} + C'_{\text{Na}} \cdot \alpha) \cdot V_t = (C_0 - C)_{\text{Na}} \cdot V = Q_{\text{Na}} \dots (6)$$

(V = az oldat térfogata).

Az oszlop Na-ionra vonatkoztatott kapacitását a Na áttörési görbéje, az alkalmazott oldat koncentrációjának megfelelő ordináta szakasz és ez utóbbtól a görbe maximális értékéhez húzott egyenes által határolt terület adja meg. Az előzőek szerint értelmezett oszlopkapacitás természetesen nem azonos a talaj sztatikus úton mért kationkicserélő kapacitásával.

Ugyanazon töménységű (0,05 n) Na-sóoldatok áttörési görbéit vizsgálva kitűnik, hogy nagyobb átfolyási sebességnél a Na-görbék kezdetben élesebb törést mutatnak, mint az oldat lassúbb áramlása esetén (1. ábra, *a.* és *b.*). Alacsonyabb sebességnél a kezdeti áttörés kisebb effluens térfogatnál jelentkezik és fokozatos, a későbbi szakaszokon pedig laposabb görbemenet észlelhető. Az oldat gyorsabb átfolyásánál ugyanis kisebb a lehetsége a helyi egyensúlyok kialakulásának, s elsősorban a nagyobb pórusokban vagy áramlási utakban megy végbe a csere, így az áthaladó oldatból viszonylag kevesebb Na marad vissza az oszlopban. A görbék alakja a különböző Na-sókat tartalmazó oldatoknál kismértékben eltérő.

Ugyanazon áramlási sebességnél kétszeresére (0,1 n) növelve az eredeti talajoldat és az oszlopra vitt NaCl oldat koncentrációját (1. *a.* ábra), az áttörési térfogat a 0,05 n NaCl esetén mért értéknek kb. felére csökken, az áttörési görbe pedig meredekebb lesz.

Az elméleti modellek segítségével végzett számítások eredményeit az 1. *b.* és 2. ábrán tüntettük fel. Az elméleti és kísérleti adatok között mutatkozó kismértékű eltérések egyrészt a modellek egyszerűsítő feltételezéseivel, másrészt azzal magyarázhatók, hogy az egyensúly nem jöhetett létre a megkövetelt mértékben. Lehetséges, hogy egy ilyen dinamikus kölcsönhatás eredményeként a kicserélődés nem egyforma mértékben játszódik le az oldattal érintkező talaj egész tömegében, hanem a különböző talajszemcsék a kicserélődés (a telítés) különböző állapotában vannak.

Végző soron az áttörési görbe menete nemcsak a csereizoterma tulajdonságaitól függ, hanem a keveredést, a diffúziót, a talaj kationkicserélő kapacitásának esetleges változásait is visszatükrözi.

Mindezek ellenére az elméleti összefüggések bizonyos törvényszerűségek, különböző gyakorlati problémák s egyes részfolyamatok megismerését lehetővé teszik és nagymértékben elősegítik.

A Na- és Ca-ionok oszlopban lejátszódó kicserélődésének értelmezéséhez tekintsük először a fentiekkel ellentétes irányú folyamatot, azaz amikor Na-mal telített oszlopra Ca-iont tartalmazó oldat hat (Ca—Na csere). Ilyenkor az erősebben megkötődő Ca-ionok fokozatosan kicserélik, kiszorítják a Na-ionokat, s bizonyos idő és átfolyt oldatmennyiség után az oszlop felső részén kicserélhető állapotban már csak a kicserélő oldatból származó ionok (Ca-ionok) találhatóak. Ez alatt a réteg alatt olyan átmeneti réteg alakul ki, mely mindkét iont tartalmazza. A kicserélhető Ca-ionok koncentrációja az átmeneti rétegben a 3. *a.* ábrán látható S-alakú görbével (1. jelzésű görbe) írható le. További oldatmennyiség hatására a front alakját megtartva, előre nyomul az áramlás irányában, míg eléri az oszlop alját. A kifolyó oldatban a Ca-ionok megjelennek.

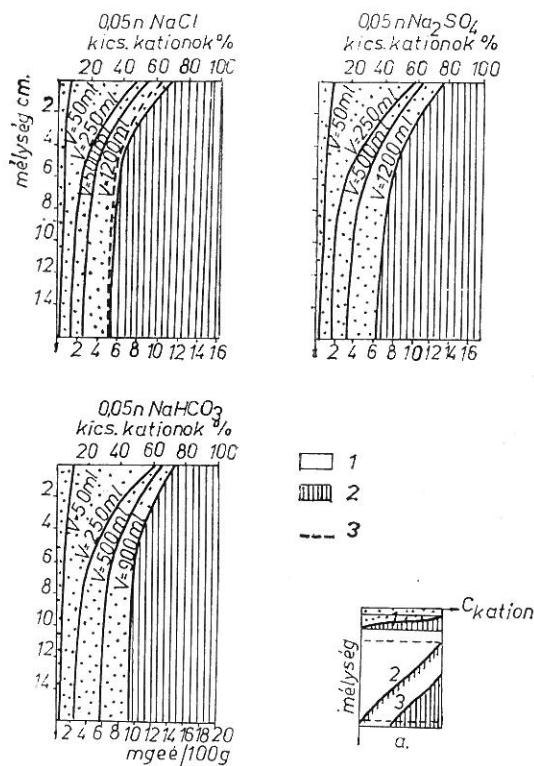
Abban az esetben viszont ha a talajban eredetileg megkötött ion kötés-erőssége nagyobb, mint a rávitt oldat kationjáé (a vizsgált Na—Ca csere esete), az oszlopban kialakult átmeneti zóna előrehaladás közben mind jobban szét húzódik (3. *a.* ábra 2. és 3. görbe), s az S-görbe mindinkább ellapul. Ez a művelet kromatográfias szempontból eluciónak tekinthető. Az S-görbe ilyen esetben tapasztalható elnyúlását első közelítésben a vegyértékhatással értelmezhetjük. A legfelső talajréteggel az eredeti töménységű Na-sóoldat érintkezvén, hatására Na—Ca kicserélődés megy végbe. Ezáltal viszont a következő rétegbe kerülő oldat abszolút és viszonylagos Na-tartalma csökken, így a hígabb oldat kisebb mértékű cserére képes, és így tovább. A fenti hatás az oszlop mélyebb rétegei-

ben még inkább érvényre jut. Így, mivel az oszlop felső részével mindig a Na-ra nézve legtöményebb oldat érintkezik, ott nagyobb mértékű szikesedés tapasztalható. Amennyiben a Na- és Ca-ionok koncentráció — (aktivitási-) arányai — mint általában — olyanok, hogy a kalcium teljes kicserélődését a legfelsőbb talajrétegben sem teszik lehetővé, a kicserélhető kationok megoszlása a 3. ábra kísérleti görbéivel jellemezhető.

Az ábra adatai szemléltetően tükrözik, hogy a kicserélhető Na mennyisége és részaránya a talajon átáramlott oldat térfogatával növekszik. A felső rétegekben általában erőteljesebb Na-adszorpció figyelhető meg, míg — különösen az áttörési pont környezetének megfelelő kis oldatmennyiség hatására — az alsóbb talajrétegekben csak kis mennyiségű Na-ion adszorbeálódott. Amikor az effluens összetétele megközelíti a talajra kerülő oldatét (megközelítve az adott körülmények által megszabott dinamikus egyensúlyt), a Na-ion akkor sem képes teljesen kiszorítani az adszorbeált Ca-ot.

Az oldat átfolyási sebességének a kicserélődés mértékére gyakorolt hatását a ($V = 1200$ ml-es) NaCl-os kezelés esetén mért kicserélhető Na-görbék szemléltetően mutatják. (3. ábra szaggatott, illetve folyamatos vonala.) Az oldat lassabb áramlásakor — különösen az oszlop felső harmadában — jelentékenyebb kicserélődést tapasztaltunk.

A különböző anion összetételű Na-sók oldatainak görbéit összehasonlítva megállapítható, hogy a legnagyobb mértékű Na-adszorpció a NaHCO_3 oldat hatására következett be. (Az átfolyt maximális oldattérfogat ez esetben csak



900 ml volt). A 0,05 n Na_2SO_4 -os kezelés viszont nagyobb mértékű szikesedést okozott, mint a NaCl oldat. Ezek az eredmények összhangban vannak a mások által [1,8] sztatikus vizsgálatok alapján levont következtetésekkel. A NaHCO_3 erőteljesebb szikesítő hatása általánosan ismert és elméletileg kielégítően értelmezhető. A Na_2SO_4 eltérő hatását (a NaCl -től) egyrészt a talajoldatban képződő CaSO_4 korlátozott oldhatósága okozhatja, másrészt a kicserélődő anyag kation kicserélő kapacitása (így a megkötött kationok összes mennyisége) is változhat az anion környezettől függően.

Összefoglalás

A különböző összetételű oldatok talajon keresztüli áramlásakor végbemenő változások mértékének elméleti és kísérleti nyomkövetése számos gyakorlati probléma (pl. az öntözés talajra gyakorolt kémiai hatásának előrejelzése, a nagyobb Na-tartalmú öntözővizek felhasználási körülményeinek értékelése, stb.) megoldásához nyújt segítséget. Ebből kiindulva tanulmányoztuk a különböző anion összetételű Na-sóoldatok hatását Ca-formára alakított csernozjom talajon. Az áttörési görbéket, illetve az effluens relatív Na-koncentrációját de VAULT egyensúlyi, valamint HIESTER és VERMEULEN nem egyensúlyi folyamatokra felállított elméletének felhasználásával számítottuk és összehasonlítottuk a kísérleti értékkel. A kísérleti és a számított áttörési görbék között kismértékű eltérés mutatkozott, mely egyrészt az elméletek egyszerűsítő feltételezéseivel, másrészt azzal magyarázható, hogy az egyensúly a vizsgált körülmények között nem állt be a megkövetelt mértékben.

A különböző feltételek mellett kapott áttörési görbéket jellemezve megállapítottuk, hogy nagyobb átfolyási sebességnél a Na-görbék kezdetben élesebb törést mutatnak, mint az oldat lassabb áramlása esetén. Alacsonyabb sebességnél a kezdeti áttörés kisebb effluens térfogatnál jelentkezik és fokozatos, a későbbi szakaszokon pedig laposabb görbemenet észlelhető. Kisebb átfolyási sebességnél — főként az oszlop felső harmadában — jelentékenyebb kicserélődést tapasztaltunk. A görbék alakja a különböző Na-sókat (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) tartalmazó oldatoknál kismértékben eltérő.

Vizsgáltuk továbbá a (változó oldatmennyiségek hatására) létrejött Na-adszorpció mértékét, valamint a kationok mélységbeni eloszlását. A kicserélhető Na mennyisége és részaránya a talajon átáramló oldat térfogatával számottevően nőtt. A felső rétegekben általában erőteljesebb Na-adszorpció volt megfigyelhető, az oszlop alján viszont — különösen kis oldatmennyiség hatására — kismennyiségű Na-ion adszorbeálódott. A dinamikus egyensúly közelében sem képes azonban a Na-ion teljesen kiszorítani a Ca-ot.

Az eltérő anion összetételű Na-sóoldatok hatásának összehasonlításakor legnagyobb mértékű Na-adszorpciót a NaHCO_3 oldat okozott. A Na_2SO_4 -os kezelés pedig nagyobb mértékű szikesedést váltott ki, mint az ugyanolyan koncentrációjú NaCl oldat.

Irodalom

- [1] BABCOCK, K. L. & SCHULZ, R. K.: Effect of anions on the sodium-calcium exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**, 630—632. 1963.
- [2] BOWER, C. A., GARDNER, W. R. & GOERTZEN, J. O.: Dynamics of cation exchange in soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **21**, 20—24. 1957.
- [3] GAPON, E. N. & GAPON, T. B.: Teorija ionno-obmennoj hromatografii. *Zsurn. fiz. himii.* **22**, 859—869. 1948.

- [4] HIESTER, N. K. & VERMEULEN, T.: Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. *Chem. Eng. Prog.* **48**, 505—516. 1952.
- [5] KRUPSZKIJ, N. K. & CÜGANENKO, O. JU.: K poznaniu processov ionnogo obmena v dinamicieszkijh uszlovijah. *Pocsvovedenie*. (8) 103—106. 1963.
- [6] RIBLE, J. M. & DAVIS, L. E.: Ion exchange in soil columns. *Soil Sci.* **79**, 41—47. 1955.
- [7] RICHARDS, L. A.: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agric. Handbook No. 60*. USDA. Washington. 1954.
- [8] SOMMERFELDT, TH. G.: Effect of anions in the system on the amount of cations adsorbed by soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **26**, 141—144. 1962.
- [9] THOMAS, G. W. & COLEMAN, N. T.: A chromatographic approach to the leaching of fertilizer salts in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **23**, 113—116. 1959.
- [10] VAULT DE, D.: The theory of chromatography. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 532—540. 1943.
- [11] VERMEULEN, T. & HIESTER, N. K.: Ion-exchange and adsorption column kinetics with uniform partial presaturation. *J. Chem. Phys.* **22**, 96—101. 1954.

Érkezett: 1969. október 9.

Dynamics of the Sodium-Calcium Ion Exchange in Soil Columns

GY. FILEP

Agro technical Research Institute, Chemical Department, Nyiregyháza, (Hungary)

Summary

The theoretical and practical tracing of changes caused by solutions of various composition streaming through the soil helps to solve many practical problems (e.g. the prognosis of the chemical effect of irrigation on the soil, the evaluation of the modalities of application of irrigation water with a higher Na content, etc.). Starting from this condition the effect of various Na salt solutions was studied in Ca saturated chernozem soil. The ingresson curves and the relative Na concentration of the effluent were calculated with de Vault's theory referring to leaching processes in equilibrium states and Hiester's and Vermeulen's theory for unbalanced processes and compared with the experimental values. The experimental and calculated ingresson curves showed a slight deviation, that can be explained partly with the simplifying assumptions of the theories, partly with the circumstance that the equilibrium state could not be attained the required measure under the examined circumstances.

By characterizing the ingresson curves obtained under various conditions it was established that at a higher flow velocity the Na curves show at the beginning a sharper break than at a slower flow of the solution. At a lower velocity the initial break in presents itself at a smaller effluent volume and is gradual while later sections of the ingresson curve are more plane. At a lower velocity of flow, mainly in the upper third of the soil column a more significant exchange was stated. With solutions containing various Na salts (Cl, SO₄, HCO₃) the shape of the curves is slightly different.

The measure of the Na adsorption (caused by varying the quantity of the solution) and the vertical distribution of the cations were also examined. The quantity and the proportion of the exchangeable Na increased considerably with the volume of the solution streaming through the soil. In the upper layers the Na adsorption was generally more intensive while in the lowest portion of the column a small quantity of Na ion was adsorbed, mainly under the influence of a small quantity of solvent. However, the Na ion is not capable of complete exchange of the Ca even near the dynamic equilibrium state.

In comparing the effects of Na salt solutions with various anions it was stated that the greatest Na adsorption was caused by the NaHCO₃ solution. The treatment with Na₂SO₄ resulted in a more intensive sodification than the NaCl solution of the same concentration.

Fig. 1. Ingresson curves of sodium salt solutions containing various anions at a chernozem soil column, (C_{Na} , C_{Ca} = sodium or calcium concentration in the effluent, respectively; V_{ml} = volume of the effluent a) $v \sim 0,21$ ml/cm²/min. b) $v \sim 0,006$ ml/cm² min.). (1) Experimental data mg equiv./l, (2) Calculated values, mg equiv./l. (3) Measured C_{Ca} values in the effluent mg equiv./l. (4). Ingresson capacity of the column, (5) Dynamic capacity of the column.

Fig. 2. Comparison of experimental data and theoretical values calculated with the equation (4) ($\bar{v} = 0.006$ ml/cm²/min.). (1) Determined values. (2) Calculated values.

Fig. 3. Change in the concentration of adsorbed sodium as a function of the depth under the influence of various quantities of solution) velocity of flow: $\bar{v} = 0.006$ ml/cm²-min.). Horizontal axis: exchangeable cations, %. Vertical axis: depth of column, cm. (1) Adsorbed sodium. (2) Calcium exchangeable under the influence of maximum solution volume. (3) Exchangeable Na. Velocity of flow: 0,21/cm²/min. V = Volume of exchange solution applied.

Über die Dynamik des Na-Ca Ionenaustausches in Bodensäulen

GY. FILEP

Chemische Abteilung des Agrotechnischen Forschungsinstitutes, Nyíregyháza (Ungarn)

Zusammenfassung

Das theoretische sowie experimentelle Verfolgen des Ausmasses der Änderungen, die bei Durchsickerung im Boden von Lösungen verschiedener Zusammensetzung vor sich gehen, leistet bei der Lösung zahlreicher praktischer Probleme (z. B. Einschätzung der chemischen Wirkung der Bewässerung auf den Boden, Beurteilung der Umstände bei Anwendung von Begiessungswasser ziemlich hohen Na-Gehaltes, u. s. w.) eine Hilfe. Aus diesem Grunde studierten wir die Wirkung von Na-Salzlösungen verschiedener Anionenzusammensetzung auf einen, mit Ca zu kalkartig umgestalteten Tschernosjemboden. Die Durchbruchkurven sowie die relative Na-Konzentration des Effluenten wurden auf Grund der Theorie von de Vault für Gleichgewichts-, sowie derjenigen von Hiester und Vermeulen für nicht Gleichgewichtsvorgänge kalkuliert und mit den Versuchswerten verglichen. Die mässige Abweichung der gefundenen von den berechneten Durchbruchkurvenwerten kann einerseits den vereinfachenden Voraussetzungen der Theorien, andererseits der unvollständigen Einstellung des Gleichgewichtes unter den Versuchsbedingungen zugeschrieben werden.

Durch die Auswertung der erlangten Durchbruchkurven können wir feststellen, dass die Na-Kurven bei den höheren Durchlaufgeschwindigkeiten einen schärferen Bruch aufweisen, als bei einem langsameren Durchlauf. In diesem Falle meldet sich der Durchbruchbeginn bei einer geringeren Effluentenmenge und der Kurvenablauf ist erst stufenmässig, und später bedeutend flacher. Bei den niedrigeren Durchlaufgeschwindigkeiten waren vorwiegend im oberen Säulendrittel erheblichere Austauschvorgänge zu beobachten. Der Ablauf der Kurven ist je nach den Anionen der einzelnen Na-Salze (Cl⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻ in gewissem Masse verschieden.

Das Ausmass der Na-Adsorption, sowie die Teilverteilung der Kationen bei Anwendung verschiedener Lösungsmengen wurde auch geprüft. Die Menge und das Anteil des austauschbaren Natriums erhöhte sich bedeutend mit der Menge der den Boden durchlaufenden Lösung. In den oberen Bodenschichten war im allgemeinen eine stärkere Na-Adsorption zu beobachten, in den unteren Säulenteilen dagegen — hauptsächlich im Falle geringerer Lösungsmengen — wurden nur in kleinen Mengen Na-Ionen adsorbiert. In der Nähe des dynamischen Gleichgewichtszustandes vermögen die Na-Ionen die Ca-Ionen nicht vollständig zu verdrängen.

Beim Vergleich der Na-Salzlösungen abweichender Anionenzusammensetzung war die Na-Adsorption bei NaHCO₃ die höchste. Die Solonetzbildung war bei gleicher Konzentration mit Na₂SO₄-Behandlung stärker, als mit NaCl-Behandlung.

Abb. 1. Durchbruchkurven von Na-Salzen mit verschiedener Anionenzusammensetzung auf Tschernosjem-Säulen C_{Na} , $C_{Ca} = Na$, bzw. Ca-Konzentration im Effluenten; V ml = Menge des Effluenten. *a)* $\bar{v} \sim 0,21$ ml/cm²/min. *b)* $\bar{v} \sim 0,006$ ml/cm²/min. 1. Gefundene Werte, mgaeqv./l. 2. Berechnete Werte, mgaeqv. 3. C_{Ca} gefundene Werte im Effluenten, mgaeqv./l. 4. Durchbruchkapazität der Säule. 5. Dynamische Kapazität der Säule.

Abb. 2. Vergleich der gefundenen und der mit Hilfe von Gleichung (4) berechneten theoretischen Werte. ($\bar{v} = 0,06$ ml/cm²/min). 1. Gefundene Werte. 2. Berechnete Werte.

Abb. 3. Veränderung der Konzentration der adsorbierten Na-Ionen in Abhängigkeit der Tiefe als Wirkung verschiedener Lösungsmengen. (Durchlaufgeschwindigkeit $\bar{v} = 0,006$ ml/cm²/min). Abscisse: austauschbare Kationen, %. Ordinate: Säulentiefe, cm. 1. Adsor-

biertes Na. 2. Austauschbares Ca auf Wirkung der maximal gegebenen Lösungsmenge. 3. Austauschbares Na bei 0,21 ml/cm²/min Durchlaufgeschwindigkeit. V = auf die Säule aufgeschüttete Lösungsmenge.

Динамика ионного обмена натрий-кальций в почвенных колонках

Дь. ФИЛЕП

Отдел химии Научно-исследовательского института агротехники, г. Ниредьхаза (Венгрия)

Резюме

Теоретическое и экспериментальное прослеживание изменений, происходящих в почвах при прохождении через них различных солевых растворов, оказывает большую помощь при разрешении некоторых практических проблем (например, прогнозирование химического влияния орошения на почвы, оценка условий использования оросительных вод с более значительным содержанием ионов натрия и так далее). Исходя из этого, изучалось влияние растворов натриевых солей, различного анионного состава, насыщенность кальцием черноземные почвы. Кривые просачивания растворов или относительные концентрации ионов натрия в растворах, выходящих из почвенных колонок, рассчитывались по принципам de Vault для равновесных и по Hiester и Vermeulen для неравновесных процессов и сравнивались с опытными данными. Между расчетными кривыми просачивания и установленными опытным путем наблюдались небольшие расхождения, которые, с одной стороны, можно объяснить допущенным упрощением теорий, с другой стороны, тем что в изучаемых условиях равновесие наступило не в полной мере.

Характеризуя кривые просачивания, полученные в различных условиях, установили, что при более высокой скорости просачивания раствора, Na-кривые вначале показывают более значительный излом, чем в случае более низкой скорости просачивания. При меньшей скорости начальный излом кривой проявляется при более низком объеме профильтрованного раствора, и в более позднем периоде кривая становится более плоской. При малой скорости просачивания, главным образом в первой верхней трети почвенной колонки, отмечается более значительный процесс обмена. Формы кривых различных натриевых растворов (Cl⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻) в незначительной степени различаются друг от друга.

Далее исследовались (под влиянием различных количеств растворов) размеры процессов адсорбции ионов натрия, а также распределение катионов по глубине почвенной колонки. Количество обменного натрия и его соотношение возрастает с увеличением объема раствора, протекающего через почву. В верхних слоях, как правило, наблюдалась более значительная адсорбция ионов натрия, а в нижней части колонки, особенно под влиянием небольших количеств раствора, адсорбировалось незначительное количество ионов натрия. Ионы натрия даже при динамическом равновесии не могут полностью вытеснить ионы кальция.

Под влиянием натриевых солевых растворов различного анионного состава самая большая адсорбция ионов натрия наблюдалась при обработке раствором NaHCO₃. При обработке раствором Na₂SO₄ наблюдалась более высокая степень засоления, чем при обработке раствором хлористого натрия той же концентрации.

Рис. 1. Кривые просачивания растворов натриевых солей различного анионного состава в почвенных колонках чернозема. C_{Na} , C_{Ca} = концентрация ионов натрия и кальция в растворе, выходящем из почвенной колонки; V мл = объем раствора, выходящего из почвенной колонки а) $v \sim 0,21$ ml/cm²/min. б) $v \sim 0,006$ ml/cm²/min. 1. Опытные данные в мг. экв./л. 2. Расчетные данные в мг. экв./л. 3. Измеренная концентрация ионов кальция C_{Ca} в растворе, выходящем из почвенной колонки, в мг. экв./л. 4. Объем просачивания колонки. 5. Динамический объем почвенной колонки.

Рис. 2. Сравнение опытных и теоретических, рассчитанных по уравнению, величин (4). ($V = 0,006$ мл/см²/мин). 1. Измеренные величины. 2. Расчетные величины.

Рис. 3. Изменение концентрации адсорбированного натрия с глубиной под влиянием различного количества раствора (скорость просачивания $\bar{v} = 0,006$ мл/см²/мин). На оси абсцисс: обменные катионы в %. На оси ординат: глубина колонки в см 1. Адсорбированный натрий. 2. Обменный кальций под влиянием максимального объема раствора. 3. Обменный натрий при скорости просачивания растворов в 0,21 мл/см²/мин. \bar{v} = объем вытесняющего раствора, внесенного в почвенную колонку.