

Az izotópkicserélődés kinetikája gipszes talajokban

M. A. ABDEL SALAM és A. I. BOULOS

Sivatagi Intézet, Mataria, Kairó, EAK

A talajok kicserélhető kalcium tartalmának ^{45}Ca -al, izotóphigításos módszerrel történő meghatározásáról ABDEL SALAM és HASHISH [3] közölnek adatokat. Ahol a talajban Ca-sók vannak jelen — mint az arid vidékek talajainak esetében is — a karbonátok vagy szulfátok formájában előforduló sók kalcium-tartalma a meghatározást zavarhatja. ABDEL SALAM [1], valamint ABDEL SALAM és ABU ZAHRA [2] vizsgálatai szerint, e sók formájában előforduló kalcium kicserélődött ^{45}Ca izotóppal, így a talajok kicserélhető kalcium tartalmára vonatkozóan tévesen magas eredményeket kaptak.

Jelen munkánkban az izotópkicserélődés kinetikáját tettük vizsgálat tárgyává, elsősorban gipszes talajokban.

Vizsgálati anyag és módszerek

Talajmintáinkat az Egyiptomi Arab Köztársaság New Valley tájáról, a Kharga-oázis területéről gyűjtöttük. A talajok morfológiai leírását és kémiai tulajdonságait az alábbiakban ismertetjük. Az elemzéseket RICHARDS [8] és JACKSON [7] szerint végeztük.

A vizsgált talajok jellemzése

A *Maharik agyag* sárgás barna agyag. Szelvénye színben, mechanikai összetételben és szerkezetben hasonló, só és gipsz-tartalom tekintetében azonban különböző szintekből áll.

Az 1., 2., 3. táblázatban közölt elemzési adatok szerint a talaj kémhatása gyengén lúgos, sótartalma, kationkicserélő kapacitása nagy és a kicserélhető kationok közül a kalcium van túlsúlyban. A teljes kémiai elemzés adatai szerint szabad SiO_2 csak az agyagfrakcióban található. A kalcium mennyisége a gipsz-tartalomnak megfelelően viszonylag nagy.

A *Ginah talaj* halványvörös agyag. Homogén alapkőzetten kialakult szelvényében a só- és gipsztartalomban mutatkoznak különbségek. A 1, 2/a, 2/b, 3. táblázatban közölt adatok szerint a talaj kémhatása enyhén lúgos, közepes sótartalmában a NaCl van túlsúlyban. Az adszorpciós komplexusban a Ca^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ ionok mennyisége közel azonos, a K^+ tartalom viszonylag szintén nagy. A teljes kémiai elemzés adatai szerint a SiO_2 és Al_2O_3 nagyrésze a finom frakció kristályrácsaiban található. A vasoxid bevonatok alakjában fordul elő, a viszonylag nagymennyiségű kálium többnyire szintén az agyagfrakcióban található.

I. táblázat

A vizsgált talaj mechanikai összetétele %-ban

(1) Talaj	(2) Durva homok 2000–200 μ	(3) Finom homok 200–20 μ	(4) Iszap 20–2 μ	(5) Agyag		(6) Fizikai talajféleség
				1–2 μ	<1 μ	
Maharik	5,4	12,5	37,3	3,9	36,1	agyag
Ginah	0,9	3,3	10,5	3,5	73,3	agyag
Beris	2,0	16,2	15,4	8,6	40,4	agyag

A *Beris talaj* barna agyag. Szelvénye mély, a talajképző kőzet szempontjából végig homogén, különbségek szerkezetben, só és gipsztartalomban mutatkoznak. Az 1., 2/a, 2/b és 3. táblázat adatai szerint a talaj kémhatása enyhén

2/a. táblázat

A vizsgált talajok telítési kivonatának elemzési adatai

(1) Talaj	pH	(2) Elektromos vezető- képesség mmhos/cm	Kationok				Anionok			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
			mg \bar{e} /100 g							
Maharik	7,8	18,0	1,9	1,3	10,8	0,4	—	0,2	7,7	6,3
Ginah	7,9	9,5	0,7	2,6	66,3	0,4	—	0,2	2,2	9,3
Beris	7,85	40,5	4,07	2,48	17,28	0,37	—	0,17	4,11	7,02

2/b. táblázat

A vizsgált talajok adszorpciós viszonyai

(1) Talaj	CaSO ₄ · 2H ₂ O	(2) Szerves anyag	(3) Kation kicszerelő kapacitás	(4) Kicszerélhető kationok			
				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
				mg \bar{e} /100 g			
Maharik	5,1	0,4	41,1	4,7	1,7	30,4	3,6
Ginah	3,5	0,2	42,9	12,3	5,1	12,2	16,3
Beris	3,0	0,3	46,9	11,2	1,7	26,8	5,9

lúgos, sótartalma jelentős. Az adszorpciós komplexusban a kicszerélhető Ca²⁺ ionok vannak túlsúlyban. A SiO₂ legnagyobb része a finom frakcióban, a vasoxid pedig csaknem kizárólag az agyagfrakcióban található. A viszonylag nagy kalciumtartalom feltehetően a gipsz jelenlétéből következik.

Ásványtani elemzés

Az egyes mechanikai frakciók elválasztását, valamint az agyagfrakció elkülönítését JACKSON [7] módszere szerint végeztük. A karbonátokat pH 5 értékre beállított nátriumacetát puffer, a gipszet folyamatos átmosás, a szervesanyagot 6%-os H₂O₂, a szabad vasoxidokat nátrium ditionit segítségével

3. táblázat

A vizsgált talajok teljes kémiai elemzésének eredményei

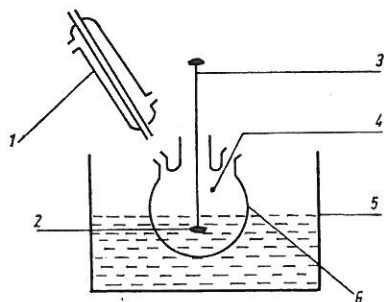
(1) Talaj	(2) Agyag frakció μ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	H ₂ O	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$
		%										
Maharik	talaj	41,3	23,3	4,6	7,2	2,9	ny.	0,03	0,07	19,9	3,01	2,7
	1-2	50,2	29,7	4,5	1,0	0,3	ny.	0,03	1,00	13,3	2,90	2,6
	<1	48,3	23,7	6,7	1,3	0,2	ny.	0,02	1,90	15,7	3,50	2,90
Ginah	talaj	55,3	23,3	7,8	0,8	0,5	0,002	0,03	1,6	11,4	4,1	3,3
	1-2	56,1	21,8	8,6	1,1	0,1	0,010	0,04	2,3	10,1	4,4	3,5
	<1	51,2	22,9	7,9	1,2	1,5	0,003	0,04	1,9	12,5	3,8	3,1
Beris	talaj	54,8	30,5	1,9	1,8	0,2	20,03	0,03	0,7	14,1	2,5	2,4
	1-2	51,2	25,8	7,9	0,9	0,0	90,01	0,03	0,9	14,5	3,4	2,8
	<1	50,3	26,4	6,0	1,1	0,1	80,002	0,03	0,5	15,2	3,2	2,8

távolítottuk el. A finomfrakciót centrifugálással különítettük el. Vizsgálatainkhoz goniméterrel rézanóddal és nikkal szűrővel ellátott, Philips P. W. 1010 típusú röntgen diffraktométert használtunk. A 1—2 μ és az 1 μ alatti szemcseméretű frakciókat együtt vizsgáltuk, az izotópkicserélődési vizsgálatok céljára azonban csak az utóbbit használtuk.

A vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a Maharik talaj agyagfrakciója közel azonos mennyiségű dickitből, illitből és vermikulitből áll, a Ginah agyag többnyire illit, a Beris agyag illit, chlorit és kaolinit keveréke.

Kicsérélhető kalcium meghatározása ⁴⁵Ca izotóphígításos módszerrel

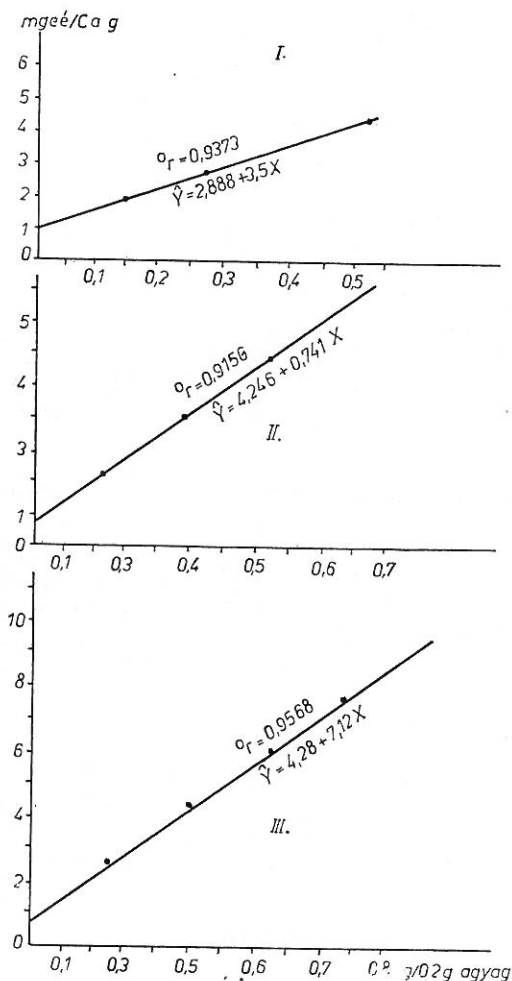
A különböző mennyiségű gipsszel kezelt, kalciummal telített, 1 μ alatti szemcseméretű agyagfrakciót ⁴⁵Ca izotóppal hoztuk egyensúlyba. Az egyensúlyi oldat 100 mg/liter kalciumot tartalmazott CaCl₂ alakjában és 800 μ Ci ⁴⁵Ca-t 1 g ⁴⁰Ca-ra vonatkoztatva.



1. ábra

Az izotópkicserélődési folyamatok tanulmányozására szolgáló kísérleti berendezés vázlatos rajza. 1. Hűtő. 2. Jelzett CaCl₂ oldat. 3. Keverő. 4. Hőmérő. 5. Szabályozott hőmérsékletű vízfürdő. 6. 1 literes pyrex-üveg lombik.

Az agyagmintákat tiszta, azonos méretű szemcséket tartalmazó $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -val kezeltük, 0,00, 0,25, 0,50, 0,75 és 1 g/0,2 g adagokban. A kezelt mintákat 50 ml térfogatú centrifugacsövekbe helyeztük és 10 ml egyensúlyi oldatot adagoltunk mindegyikhez. A csöveket ezután ledugaszoltuk, 2 órán keresztül rázattuk, majd centrifugáltuk. Az oldat tisztájából a ^{40}Ca mennyiségét verzenát oldattal való közvetlen titrálással határoztuk meg CHENG és BRAY [5] módszere szerint. Az aktivitásmérést szárazra párolt oldatmintákból, közönséges, 2–3 cm-es végablakos β -számlálóval végeztük.



2. ábra

Összefüggés a gipsztartalom és az izotóphígításos módszerrel meghatározott kicserélhető Ca^{2+} tartalom között. I. Maharik agyag. II. Ginah agyag. III. Beris agyag. Vízszintes tengely: Az agyaghoz adagolt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mennyisége, g/0,2 g agyag. Függőleges tengely: Kicserélhető Ca^{2+} mgeé/g.

A kicserélhető kalcium mennyiségét BLUME és SMITH [4] alábbi egyenlete alapján számítottuk:

$$X = \frac{AC}{B} - C \tag{1}$$

ahol X = a talaj kicserélhető Ca^{2+} tartalma mgé/g,

A = az egyensúlyi oldat eredeti fajlagos aktivitása,

B = az egyensúlyi oldat végső fajlagos aktivitása,

C = az egyensúlyi oldat Ca^{2+} -koncentrációja mgé/g.

Az egyensúlyi folyamat kinetikájának vizsgálatánál 0,5 g mintából 250 ml egyensúlyi szuszpenziót készítettünk úgy, hogy a szilárd fázis között arányt biztosítottunk. Az egyensúlyi CaCl_2 oldat koncentrációja 0,05 mól/liter volt. Ezt ^{45}Ca izotóppal jeleztük úgy, hogy a fajlagos aktivitás $500 \mu \text{Ci/g } ^{40}\text{Ca}$ legyen.

A szuszpenziót, amint azt az 1. ábra mutatja, mechanikusan kevertük és állandó hőmérsékletet tartottunk fenn. Különböző időközökben 5 ml mintát vettünk és centrifugálás után mértük az oldat aktivitását.

A kapott aktivitás értékek alapján a kicserélt ^{45}Ca izotóp %-át, σ_t -t a következőképpen számítottuk:

$$\sigma_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \tag{2}$$

ahol A_0 = az oldat aktivitása a $t = 0$ időpontban,

A_t = az oldat aktivitása t időpontban.

4. táblázat

Az 1 μ alatti agyagfrakció izotóphígítási módszerrel (^{45}Ca) meghatározott kicserélhető Ca tartalma (mgé/g agyag)

(1) Talaj típus	(2) Az agyaghoz adagolt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g/0,2 g agyag				
	0,0	0,25	0,50	0,75	1,0
Maharik	$0,91 \pm 0,01$	$2,47 \pm 0,07$	$3,43 \pm 0,08$	$4,42 \pm 0,14$	$6,49 \pm 0,17$
Ginah	$0,51 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,05$	$3,68 \pm 0,07$	$4,22 \pm 0,10$	$9,50 \pm 0,11$
Beris	$0,90 \pm 0,01$	$3,11 \pm 0,04$	$3,22 \pm 0,12$	$5,33 \pm 0,20$	$8,70 \pm 0,75$

1. Az adatok 4 ismétlés középértékét jelentik, \pm standard hiba

2. A kezeletlen minta kicserélhető Ca^{2+} tartalma

(1–2 μ) = 0,33 mgé/g (Maharik agyag)

= 0,32 mgé/g (Ginah agyag)

= 0,42 mgé/g (Beris agyag)

Kísérleti eredmények és azok értékelése

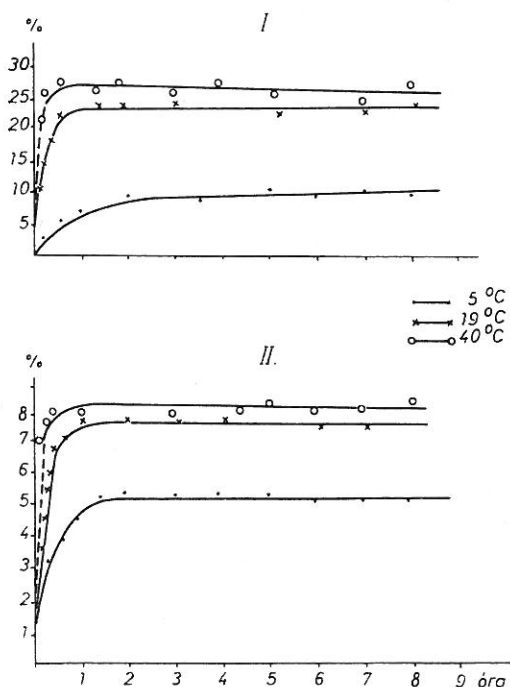
^{45}Ca izotóppal kicserélhető kalcium meghatározása

A kicserélhető kalciumot a 4. táblázaton közölt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adagokkal kezelt 1–2 μ közötti és 1 μ alatti szemcseméretű agyagfrakciókból határoztuk meg. Mivel az agyagmintákat előzőleg Ca^{2+} — al telítettük, a kicserélhető kalcium értékek a talaj kationkicszerelő kapacitását jelentik.

A *Maharik agyag* esetében a kezeletlen minta kicserélhető Ca^{2+} tartalma 0,91 mgeé/g volt. Minthogy a *Maharik talaj* agyagtartalma 40 %, az 1μ alatti frakció 36 %, az $1-2 \mu$ közötti frakció 3,9 %, a két agyagfrakcióra jutó kicserélt izotópmennyiség 32,8, illetve 3,3 mgeé. A teljes kationkicserélő kapacitással (41,1 mgeé/100 g) összehasonlítva mutatkozó különbség a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jelenlétének tulajdonítható. A 4. táblázatban és a 2. ábrán látható, hogy a gipszes kezelés hogyan befolyásolta a kicserélhető Ca^{2+} meghatározását. Az összefüggés lineáris és a következő egyenlettel írható le:

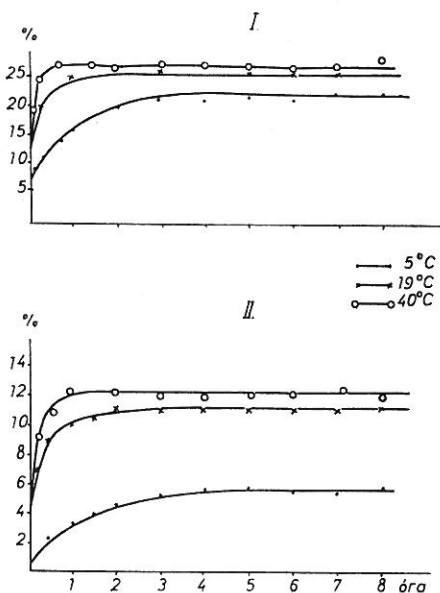
$$y = 2,888 + 3,588 x. \quad (3)$$

A 4. táblázatból az is kitűnik, hogy a *Ginah talaj* 1μ alatti szemcseméretű agyagfrakciójának kicserélhető Ca^{2+} tartalma 0,51 mgeé/g, míg az $1-2 \mu$ közötti frakcióé 0,32 mgeé/g. Figyelembe véve, hogy a talaj agyagtartalma 77,8 %, ebből 73,3 % az 1μ alatti és 3,5 % az $1-2 \mu$ közötti agyagfrakció mennyisége, a két frakcióra vonatkozó kicserélt izotópmennyiség 37,4 és 1,1 mgeé. A kettő összege 38,5 mgeé, míg a talaj kationkicserélő kapacitása 42,9 mgeé/100 g talaj.



3. ábra

A kicserélt $^{45}\text{Ca}\%$ (σ_t) változása az idő függvényében *Maharik* (I) és *Ginah* (II) agyagmodellanyagok esetén. Függőleges tengely: Kicserélt $^{45}\text{Ca}\%$ (σ_t). Vízszintes tengely: idő órában.



4. ábra

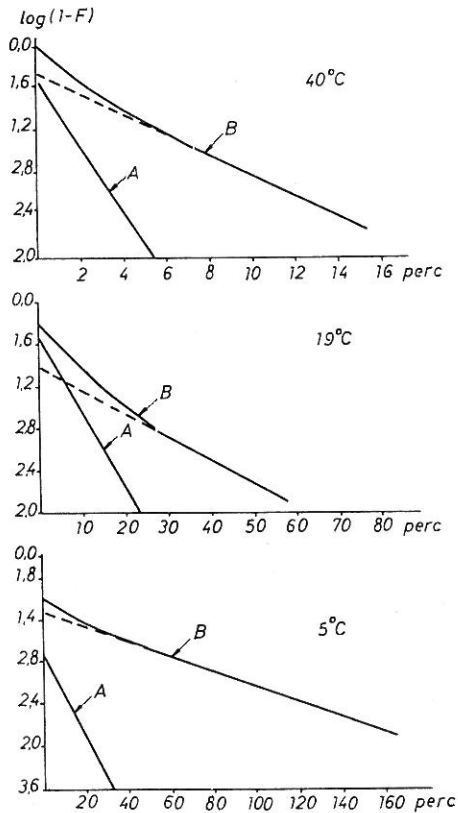
A kicserélt $^{45}\text{Ca}\%$ (σ_t) változása az idő függvényében *Beris agyag* (I) és *gipsz* (II) modellanyagok esetén. Függőleges tengely: kicserélt $^{45}\text{Ca}\%$ (σ_t). Vízszintes tengely: idő, órában.

A táblázat adatai szerint a kicserélhető Ca^{2+} értékek a gipszadagok növekedésével fokozatosan növekednek. Az erre vonatkozó 2. ábra lineáris összefüggést ábrázol, amely a következő egyenlettel írható le:

$$y = 4,246 + 7,413 x. \quad (4)$$

A Beris talaj 1μ alatti és $1-2 \mu$ közötti agyagfrakciójának kicserélhető Ca^{2+} -tartalma 0,9, illetve 0,42 mgeé/g (4. táblázat). Minthogy a Beris talaj agyagtartalma 49,0%, ebből 40,4% az 1μ alatti és 8,6% az $1-2 \mu$ közötti szemcseméretű frakció, ily módon a kicserélt izotópmennyiség 36,4 mgeé az előbbi, és 3,5 mgeé az utóbbi frakcióra vonatkozóan. Összegük 40,0 mgeé, míg a talaj kationkicszerelő kapacitása 46,9 mgeé/100 g. Itt is észrevehető a kicserélhető Ca^{2+} -értékeknek a növekvő gipszadagok hatására történő növekedése. A 4. táblázat adatai, valamint a 2. ábra szerint az összefüggés lineáris és az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$y = 4,28 + 7,12 x. \quad (5)$$



5. ábra

$\text{Log}(1-F)$ változása az idő függvényében Maharik agyag esetén, a reakció A és B fázisában, különböző hőmérsékleteken. Vízszintes tengely: perc.

A kicszerélődés folyamatának kinetikája

A 3. és 4. ábrán σ_t -t az idő függvényében ábrázoltuk, az 1μ alatti agy agy-frakció minták és a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vizsgálata alapján.

Mint az ábrán látható, a σ_t -értéke viszonylag rövid idő elteltével állandóvá válik. Ez feltehetően inkább egy stacionér állapotot jelez, mint a valódi egyensúlyt, amelyre az jellemző, hogy a fajlagos aktivitásértékek egyenlők mindkét fázisban. A görbék arra is rámutatnak, hogy az egyensúlyi állapotnak megfelelő σ_t változik az agyag típusától, valamint a reakció hőmérsékletétől függően. Ezt mutatják az 5. táblázat adatai is.

5. táblázat

σ_t értékei a quasi egyensúly beállításának időpontjában

(1) Modellanyag	(2) Hőmérséklet °C					
	5 °C		19 °C		40 °C	
	σ_t	t_{perc}	σ_t	t_{perc}	σ_t	t_{perc}
Maharik	10,0	200	23,5	60	25,3	25
Ginah	5,2	95	7,6	75	8,5	4,5
Beris	20,5	160	25,0	105	25,2	40
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,5	240	11,0	130	12,0	60

Mivel az egyensúlyi állapotban a hőmérséklettől függően változások tapasztalhatók, a reakciók nem tekinthetők homogéneknek. Ennek megfelelően, a sebességi állandó számítására a MACKEY egyenletet alkalmazhattuk.

Az egyenlet a következő formában írható le (IONESCU [6]):

$$-K = \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \frac{1}{t} \ln(1 - P) \quad (6)$$

ahol a és b az eredeti koncentrációkat jelentik a két fázisban, g -atomokban kifejezve, K a sebességi állandó, g -atom/sec-ban kifejezve, P a t idő alatt kicszerélt izotópmennyiség és az egyensúlynak megfelelő kicszerélt izotópmennyiség aránya.

A $\log(1 - F)$ értékeket az idő függvényében három adott hőmérsékleten ábrázoltuk (5–8. ábrák). A görbék utolsó szakaszát extrapolálással nyertük az ordinátát specifikus értékeknél metszve. Az extrapolált részből így kapott értékeket levontuk az egész görbének megfelelő értékekből, így egy másik egyenest kaptunk. Ez újonnan szerkesztett egyenes ábrázolja a heterogén kicszerélődési reakció A fázisát, míg az eredeti extrapolált görbe a B fázisnak felel meg.

Abból a célból, hogy a két reakciófázist külön tanulmányozhassuk, a kicszerélődési tört értékeket a három mért hőmérsékleten, $1 - F$ -től F -ig haladva nyertük. A számított F értékeket az idő függvényében ábrázoltuk (9. ábra). Mindegyik ábra két részből áll: az I. rész az A részfolyamatnak megfelelő görbét, míg a II. rész a B részfolyamat görbéit foglalja magában. Megfigyelhető, hogy az A folyamatnak megfelelő görbék nagyobb értékeket mutatnak

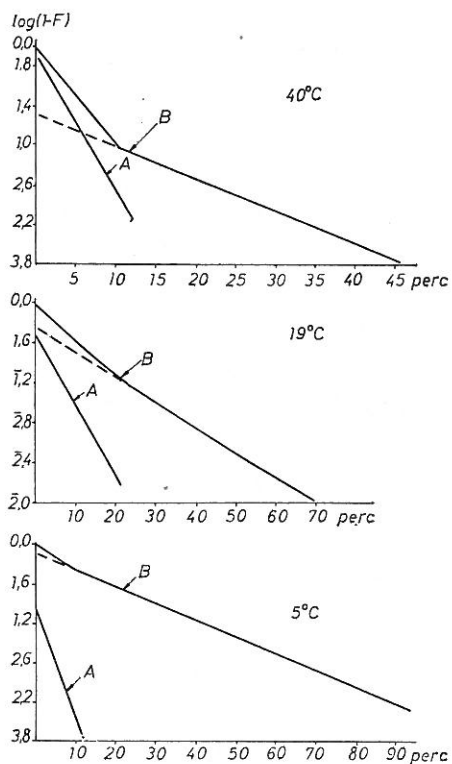
6. táblázat

A számított reakciósebességi állandók és aktiválási energiaértékek Maharik agyagon

(1) Rész- folyamat	(2) Hőmérséklet			(3) A kicserélődési reakció ideje perc	K g atom/sec	Log K
	t ₁ °C	T ₁ K°	1/T			
A	5	278	3,59 · 10 ⁻³	15	80,7 · 10 ⁻⁷	-5,09
	19	292	3,42 · 10 ⁻³	10	99,6 · 10 ⁻⁷	-5,00
	40	313	3,19 · 10 ⁻³	25	49,7 · 10 ⁻⁷	-5,30
B	5	278	3,59 · 10 ⁻³	80	9,62 · 10 ⁻⁷	-6,2
	19	292	3,42 · 10 ⁻³	25	44,79 · 10 ⁻⁷	-5,35
	40	313	3,19 · 10 ⁻³	7,5	14,93 · 10 ⁻⁷	-5,83

a = 0,004 · 6,02 · 10²³ g atom (A szilárd fázis kezdeti koncentrációja)
 b = 0,011 · 6,02 · 10²³ g atom (A folyadékfázis kezdeti koncentrációja)

alacsonyabb hőmérsékleten. Ez a folyamat tehát hosszabb idő alatt játszódik le alacsony hőmérsékleten, ami feltehetően azt jelzi, hogy az adszorpció az uralkodó folyamat a reakció első szakaszában.



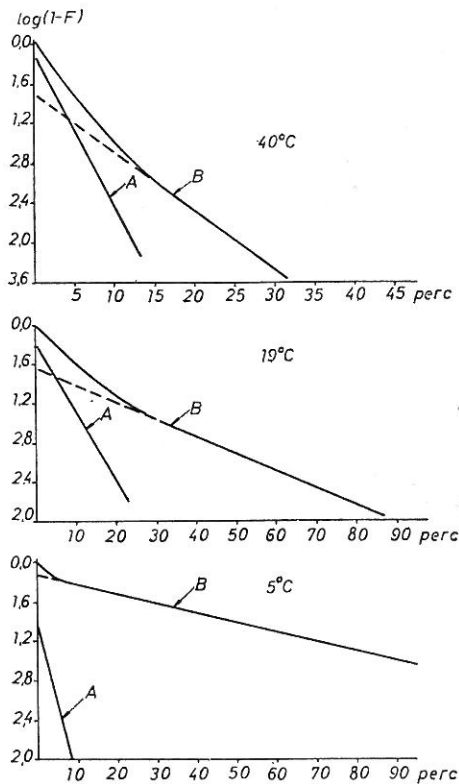
6. ábra

Log(1 - F) változása az idő függvényében Ginalh agyag esetén, a reakció A és B fázisában különböző hőmérsékleteken. Vízszintes tengely: perc.

A kicserélődési reakciók második szakaszát a $\log(1 - F)$ görbe utolsó szakaszának irántangense jellemzi (9. ábra). Minden esetben az 5 °C-nak megfelelő görbe volt a leglaposabb és a 40 °C-nak megfelelő a legmeredekebb. Más szóval, a reakció mértéke nagyobb volt, magasabb hőmérséklete, illetve a folyamat igen lassú volt alacsony hőmérsékleten és mértéke gyorsan nőtt a hőmérséklet emelkedésével. Ez arra utal, hogy ebben a reakciófázisban az öndiffúzió az uralkodó folyamat és a kicserélt izotópmennyiség legnagyobb része ennek következménye.

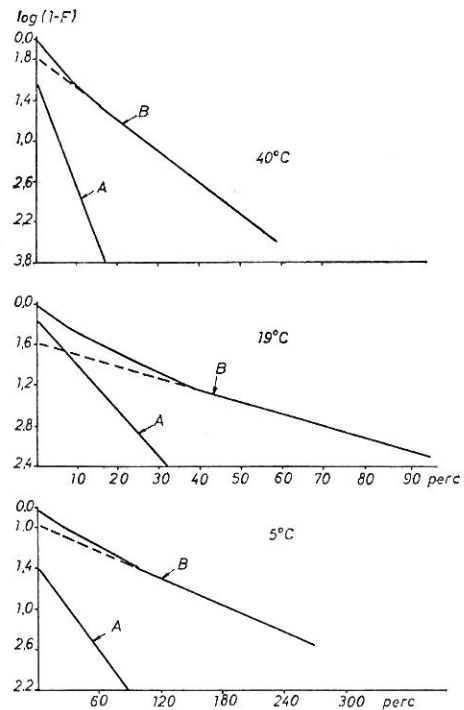
A reakció sebességi állandóinak számítása

A sebességi állandó számítására a MACKAY egyenletet használtuk. A számított paramétereket a 6—9. táblázatokon közöltük. Mivel az egyenletben $(1 - F)$ értéke szerepel és F értéke mindig 1-nél kisebb, ezért $1 - F$ szintén 1-nél kisebb értéknek felel meg.



7. ábra

Log(1-F) változása az idő függvényében Beris agyag esetén a reakció A és B fázisában különböző hőmérsékleteken. Vízszintes tengely: perc



8. ábra

Log(1-F) változása az idő függvényében Ca-szulfát modellanyag esetén a reakció A és B fázisában különböző hőmérsékleten. Vízszintes tengely: perc

7. táblázat

Számított reakciósebességi állandók és aktiválási energia értékek Ginah agyagnál

(1) Rész- folyamat	(2) Hőmérséklet			(3) A kicserélő- dési reakció felezési ideje perc	K g atom/sec	Log K	E Kkal/mól
	t, °C	T, K°	1/T				
A	5	278	3,59 · 10 ⁻³	5	1,34 · 10 ⁻⁵	-4,87	1,65
	19	292	3,42 · 10 ⁻³	10	1,23 · 10 ⁻⁵	-4,91	
	40	313	3,19 · 10 ⁻³	5	1,77 · 10 ⁻⁵	-4,75	
B	5	278	3,59 · 10 ⁻³	45	2,33 · 10 ⁻⁶	-5,63	—
	19	292	3,42 · 10 ⁻³	35	3,72 · 10 ⁻⁶	-5,43	
	40	313	3,19 · 10 ⁻³	20	7,79 · 10 ⁻⁶	-5,11	

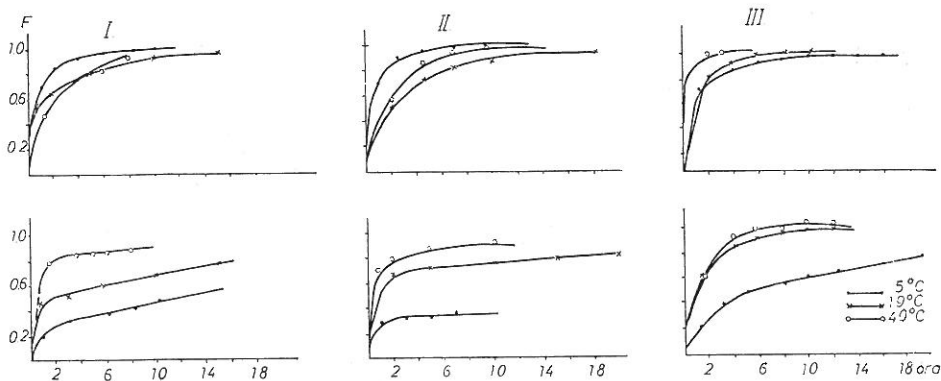
a = 0,004 · 6,02 · 10²³ g atom (A szilárd fázis kezdeti koncentrációja)
 b = 0,011 · 6,02 · 10²³ g atom (A folyadékfázis kezdeti koncentrációja)

Az aktiválási energiák számítása

Minden részfolyamatra vonatkozó aktiválási energia számítása céljából log K-t 1/T függvényében ábráztuk, ahol T az 5, 19 és 40 °C-nak megfelelő abszolút hőmérsékletet jelenti (10. ábra). Általában egyeneseket kaptunk, kevés kivétellel (Maharik és Beris agyagokra vonatkozó reakciók A-szakaszában).

Bármelyik reakció aktiválási energiája és sebességi állandója közötti összefüggés leírható az Arrhenius-féle egyenlettel.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E^0}{RT^2} \tag{7}$$



9. ábra

Kicserélődési törtek (F) az A és B részfolyamat idején függvényében. I. Ginah agyag A és B részfolyamat. II. Beris agyag A és B részfolyamat. III. Kalcium szulfát A és B részfolyamat. Függőleges tengely: kicserélődési tört (F). Vízszintes tengely: óra

ahol E° = az aktiválási energia,
 R = a gázállandó,
 T = az abszolút hőmérséklet,
 K = a sebességi állandó.

A (7) egyenlet integrálás után az alábbi módon írható fel:

$$\log K = \frac{E^\circ}{4,576 T} + \text{konst.} \quad (8)$$

$\log K / \frac{1}{T}$ -t a 10. ábrából nyerhetjük, ez megfelel ugyanis az egyenesek iránytangensének. Ezek az értékek 4,576-al szorozva adják az aktiválási energia értékeket K kal/mól-ban.

8. táblázat

Számított reakciósebességi állandók és aktiválási energia értékek Beris agyagon

(1) Rész- folyamat	(2) Hőmérséklet			(3) A kieserélő- dési reakció felezési ideje perc	K g atom/sec	log K	E Kkal/mól
	t_1 °C	T_1 K°	$1/T$				
A	5	278	$3,59 \cdot 10^{-3}$	4,5	$31 \cdot 10^{-6}$	-4,51	—
	19	292	$3,42 \cdot 10^{-3}$	10	$13 \cdot 10^{-6}$	-4,89	
	40	313	$3,19 \cdot 10^{-3}$	6	$19 \cdot 10^{-6}$	-4,72	
B	5	278	$3,59 \cdot 10^{-3}$	45	$1,35 \cdot 10^{-5}$	-4,87	12,5
	19	292	$3,42 \cdot 10^{-3}$	40	$5,55 \cdot 10^{-5}$	-4,26	
	40	313	$3,19 \cdot 10^{-3}$	15	$1,13 \cdot 10^{-6}$	-5,94	

$a = 0,004 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ g atom (A szilárd fázis kezdeti koncentrációja)

$b = 0,011 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ g atom (A folyadékfázis kezdeti koncentrációja)

9. táblázat

Számított reakciósebességi állandók és aktiválási energia értékek kalcium szulfáton

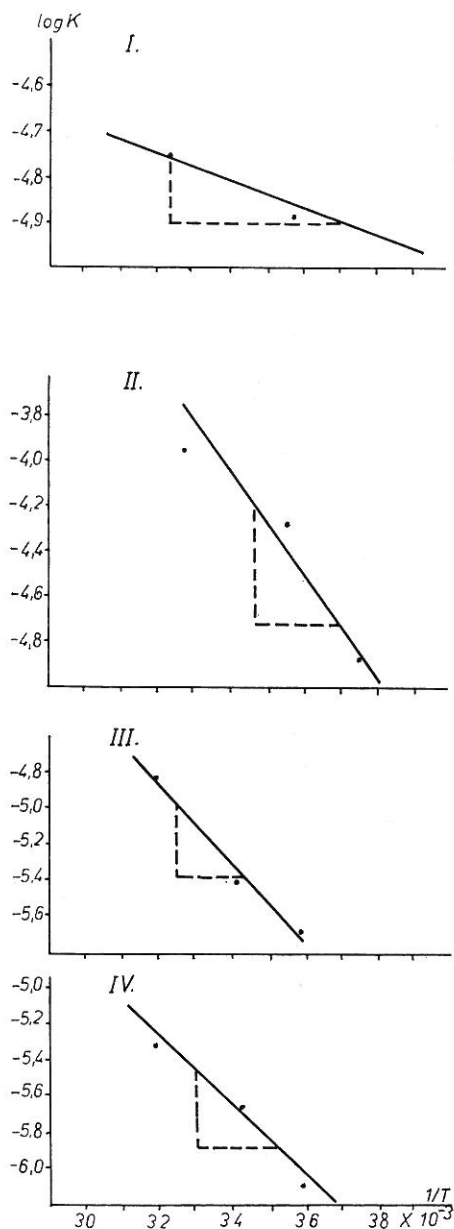
(1) Rész- folyamat	(2) Hőmérséklet			(3) A kieserélő- dési reakció felezési ideje perc	K g atom/sec	log K	E Kkal/mól
	t_1 °C	T_1 K°	$1/T$				
A	5	278	$3,59 \cdot 10^{-3}$	40	$23,46 \cdot 10^{-7}$	-5,63	10,54
	19	292	$3,42 \cdot 10^{-3}$	15	$46,68 \cdot 10^{-7}$	-5,33	
	40	313	$3,19 \cdot 10^{-3}$	7	$17,61 \cdot 10^{-7}$	-5,75	
B	5	278	$3,59 \cdot 10^{-3}$	120	$8,05 \cdot 10^{-7}$	-6,19	8,59
	19	292	$3,42 \cdot 10^{-3}$	45	$28,01 \cdot 10^{-7}$	-5,55	
	40	313	$3,19 \cdot 10^{-3}$	25	$52,66 \cdot 10^{-7}$	-5,28	

$a = 0,004 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ g atom (A szilárd fázis kezdeti koncentrációja)

$b = 0,0416 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ g atom (A folyadékfázis kezdeti koncentrációja)

Ahogy ezt már az előzőekben megállapítottuk, voltak kivételes esetek, melyek nem követték a reakciósebesség hőmérséklettel való változásának

általános képét. Ennek magyarázata feltehetően a kísérleti eljárások során fel-
lépő hőenergia változásokban rejlik (ΔH), különösen kevert agyagok esetében.



10. ábra

Log K változása az $1/T$ függvényében. I. Ginah agyag A részfolyamat. II. Beris agyag B részfolyamat. III. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ A részfolyamat. IV. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ B részfolyamat.

Összefoglalás

Maharik, Ginah és Beris talajokból leválasztott agyagfrakció modell-anyagok vizsgálata alapján úgy találtuk, hogy a kicserélhető kalcium kielégítő módon meghatározható ^{45}Ca izotóppal, izotóphígításos módszer segítségével. Megállapítottuk azt is, hogy a kicserélődés nagyrésze az $1\ \mu$ alatti frakcióban megy végbe.

Megállapítottuk továbbá, hogy $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ felületének Ca^{2+} ionjai kicserélődnek ^{45}Ca izotóppal, így ez zavarja a kicserélhető Ca^{2+} meghatározását. Az összefüggést lineárisnak, statisztikusan szignifikánsnak találtuk, erre vonatkozóan regressziós egyenleteket adtunk meg.

Kiszámítottuk a kicserélt ^{45}Ca %-os értékét (σ_t), majd ezek alapján levezettük a kicserélődési tört értékét (F). A $\log(1 - F)$ -t az idő függvényében ábrázoltuk és két részfolyamatot (A és B) különböztettünk meg.

A kicserélődési reakciók sebességi állandóit a MACKEY egyenlet alapján számítottuk. A K értékek jelzik, hogy a reakciók mértéke időben csökken.

Az aktiválási energia (E) értékét mindkét részfolyamatra vonatkozóan Arrhenius egyenlete alapján számítottuk. Néhány esetben az E számítása nem volt lehetséges — feltehetően a kísérleti eljárások során fellépő hőenergia változások (ΔH) miatt.

A reakciók általában gipsz modellanyagon többé-kevésbé hasonló módon folynak le, mint talajok agyagfrakcióján.

Irodalom

- [1] ABDEL SALAM, M. A.: ^{45}Ca izotóp kicserélődésének vizsgálata kalciumkarbonáton, kalciumszulfáton és kalciummal telített agyagokon. *Agrokémia és Talajtan*. **16**. 357–363. 1967.
- [2] ABDEL SALAM, M. A. & ABU ZAHRA, R. H.: Isotopic exchange of ^{45}Ca 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] ABDEL SALAM, M. A. & HASHISH, S.: The use of ^{45}Ca for the determination of exchangeable calcium in soils containing appreciable amounts of calcium carbonate and gypsum. Second UN Geneva Conference. **P/1497**. 172–175. 1958.
- [4] BLUME, J. M., & SMITH, D.: Determination of exchangeable calcium and cation-exchange capacity by equilibration with ^{45}Ca . *Soil Sci.* **77**. 9–17. 1954.
- [5] CHENG, K. L. & BRAY, R. H.: Determination of calcium and magnesium in soil and plant material. *Soil Sci.*, **72**. 449–457. 1951.
- [6] IONESCU, S., NEGOESCU, I. & GAINAR, I.: Some heterogeneous isotopic exchange reactions. Second UN Isotope Conference, Geneva, **20**. P/1279. 123–127. 1958.
- [7] JACKSON, M.L.: *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall. Englewood Cliffs. 1958.
- [8] RICHARDS, L. A.: *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*, U.S.D.A. Handbook 60. 1954.

Érkezett: 1971. április 3.

Kinetics of Isotopic Exchange in Gypsiferous Soils

M. A. ABDEL SALAM and A. I. BOULOS

Desert Institute, Mataria, Cairo (U.A.R.)

Summary

On the basis of the conducted examinations of clay fractions separated from Maharik, Ginah and Beris soils it was established that the exchangeable calcium could be satisfactorily determined by equilibration with ^{45}Ca . It was also found that most of the exchange was associated with the below 1 micron clay fraction.

The surface Ca^{2+} ions in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were also found to equilibrate with ^{45}Ca , and thus it interfered with the determination of the exchangeable Ca^{2+} . The relation was found to be linear, statistically significant and it could be represented by regression equations.

The percentage exchange of ^{45}Ca (σ_t) was calculated and on the basis of this calculation the exchange fraction (F) was deduced. $\log(1-F)$ was plotted as a function of time and two phases (A and B) were identified.

The velocity constants (K) of the exchange reactions were calculated from MacKay's equation. The values of K indicated that the rate of the reactions decreased by time.

The values of the activation energy (E), relating to each of the main processes, were calculated by applying Arrhenius equation. In some cases it was not possible to calculate E — supposedly due to the changes in the heat energy (ΔH) throughout the experimental procedure.

In general, the reactions with gypsum were, more or less, similar to those involving soils' clay fractions.

Table 1. Mechanical composition, %, of the soils studied. (1) Soil. (2) Coarse sand, 2000–200 μ (3) Fine sand, 200–20 μ . (4) Silt, 20–2 μ . (5) Clay. (6) Textural class.

Table 2/a. Analytical data of the studied soils' saturation extracts. (1) Soil. (2) Electrical conductivity (EC), mmhos/cm.

Table 2/b. Exchange properties of the soils studied. (1) Soil. (2) Organic matter content, %. (3) Cation exchange capacity (CEC), meq/100 g. (4) Exchangeable cations, meq/100 g.

Table 3. Results of the elemental analysis by fusion of the soils studied. (1) Soil. (2) Clay fraction, μ .

Table 4. Exchangeable Ca content, meq/g clay, of the below 1 μ clay fraction equilibrated with ^{45}Ca . (1) Soil. (2) Amount of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ added to the clay, g/0.2 g clay. 1. The data relate to the mean value of 4 replicates, \pm standard error. 2. Exchangeable Ca^{2+} content of the untreated sample (1–2 μ) = 0.33 meq/g (Maharik clay); = 0.32 meq/g (Ginah clay); = 0.42 meq/g (Beris clay).

Table 5. Values of σ_t at the time of apparent equilibrium. (1) Clay type. (2) Temperature, $^{\circ}\text{C}$.

Table 6. The calculated velocity constants and the values of the activation energy for reactions with Maharik clay. (1) Phase. (2) Temperature. (3) Exchange half-time, minute. $a = 0.004.6.02 \cdot 10^{23}$ g atom. (Initial concentration of the solid phase). $b = 0.011.6.02 \cdot 10^{23}$ g atom (Initial concentration of the liquid phase).

Table 7. The calculated velocity constants and values of the activation energy for reactions with Ginah clay. Signs see Table 6.

Table 8. The calculated velocity constants and values of activation energy for reactions with Beris clay. Signs see Table 6.

Table 9. The calculated velocity constants and the values of activation energy for reactions with calcium sulfate. Signs see Table 6.

Figure 1. The schematic illustration of the apparatus used for studying the isotopic exchange processes. 1. Condenser. 2. Labelled CaCl_2 solution. 3. Stirrer. 4. Thermometer. 5. Temperature controlled water bath. 6. Pyrex glass bottle, 1 litre.

Figure 2. Relationship between the gypsum content and the exchangeable Ca^{2+} content determined by equilibration. I. Maharik clay. II. Ginah clay. III. Beris clay. Horizontal axis: Amount of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ added to the clay, g/0.2 g clay. Vertical axis: Exchangeable Ca^{2+} , meq/g.

Figure 3. The percentage exchange of ^{45}Ca (σ_t) as a function of time: for Maharik clay (I) and Ginah clay (II). Vertical axis: Exchanged ^{45}Ca , %, (σ_t). Horizontal axis: time, in hours.

Figure 4. The percentage exchange of ^{45}Ca (σ_t) as a function of time: for Beris clay (I) and gypsum (II.) Vertical axis: Exchanged ^{45}Ca , %, (σ_t). Horizontal axis: time, in hours.

Figure 5. $\log(1-F)$ vs. time for phases A and B at different temperatures for Maharik clay. Horizontal axis: minute.

Figure 6. $\log(1-F)$ vs. time for phases A and B at different temperatures for Ginah clay. Horizontal axis: minute.

Figure 7. $\log(1-F)$ vs. time for phases A and B at different temperatures for Beris clay. Horizontal axis: minute.

Figure 8. $\log(1-F)$ vs. time for phases A and B at different temperatures for calcium sulfate. Horizontal axis: minute.

Figure 9. Exchange fractions (F) vs. time for phases A and B I. Ginah clay, II. Beris clay, III. Calcium sulfate. Vertical axis: exchange fraction (F) Horizontal axis: hour.

Figure 10. Log K as a function of $1/T$. I. Ginah clay, phase A . II. Beris clay, phase B . III. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phase A . IV. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phase B .

Cinétique de l'échange isotopique dans les sols gypsifères

M.A. ABDEL SALAM et A. I. BOULOS

Institut de Désert, Mataria, Le Caire (RAU)

Résumé

En examinant les fractions d'argile séparées des sols de Maharik, Ginah et Beris on a établi que le calcium échangeable peut être suffisamment dosé par équilibrage avec ^{45}Ca . On a aussi constaté que l'échange s'accomplit en grande partie dans la fraction d'argile inférieure à 1μ .

De plus, on pouvait démontrer que les Ca^{2+} ions sur la surface de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'équilibrent avec le ^{45}Ca , ainsi interférant le dosage du Ca^{2+} échangeable. Les corrélations étaient linéaires, statistiquement significatives et ont pu être exprimées par les équations de régression.

Le pourcentage du ^{45}Ca échangé (σ_t) a été calculé et à cette base on a déduit la valeur de la fraction d'échange (F). Log $(1-F)$ était représenté en fonction du temps et on a distingué deux phases (A et B).

Les constantes de vitesse (K) des réactions d'échange étaient calculées de l'équation par MacKay. Les valeurs de K indiquent que la mesure de la réaction se diminue avec le temps.

Les valeurs de l'énergie d'activation (E) pour tous les deux processus principaux étaient calculées à l'aide de l'équation par Arrhenius. En quelques cas, il n'était pas possible de calculer la valeur d' E , présumablement à cause des changements dans l'énergie thermique (ΔH) ayant lieu pendant les opérations expérimentales.

En général, les réactions observées sur plâtre étaient plus ou moins similaires à celles sur les fractions d'argile du sol.

Tableau 1. Distribution des particules suivant leurs dimensions. (1) Sols. (2) Sable grossier, 2000–200 μ . (3) Sable fin, 200–20 μ . (4) Limon, 20–2 μ (5) Argile. (6) Classe granulométrique.

Tableau 2/a. Données analytiques des extraits de saturation des sols examinés. (1) Sols. (2) Conductivité électrique, (EC) mmhos/cm.

Tableau 2/b. Propriétés d'échange des sols examinés. (1) Sols. (2) Teneur en matière organique, %. (3) Capacité d'échange des cations, (CEC) meq/100 g. (4) Cations échangeables, meq/100 g.

Tableau 3. Données de l'analyse par fusion du sol. (1) Sols. (2) Fraction d'argile, μ .

Tableau 4. Teneur en Ca échangeable, (meq/g d'argile) des fractions d'argile inférieures à 1μ , équilibrées avec ^{45}Ca . (1) Sols. (2) Quantité de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/0,2 g d'argile) ajoutée à l'argile. 1. Les chiffres se réfèrent aux valeurs moyennes de 4 répétitions, \pm erreur standard. 2. Teneur en Ca^{2+} échangeable dans l'échantillon de contrôle ($1-2 \mu$) = 0,33 meq/g (argile de Maharik); = 0,32 meq/g (argile de Ginah); = 0,42 meq/g (argile de Beris).

Tableau 5. Valeurs de σ_t au temps de l'état d'équilibre apparente. (1) Type d'argile. (2) Température, $^{\circ}\text{C}$.

Tableau 6. Les constantes de vitesse calculées et les valeurs de l'énergie d'activation chez les réactions avec de l'argile de Maharik. (1) Phases. (2) Température. (3) Période des processus d'échange, minutes. $a = 0,004 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ g atome (Concentration initiale de la phase solide). $b = 0,011 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ g atome (Concentration initiale de la phase liquide).

Tableau 7. Les constantes de vitesse calculées et les valeurs de l'énergie d'activation chez les réactions avec de l'argile de Ginah. Désignations voir Tab. 6.

Tableau 8. Les constantes de vitesse calculées et les valeurs de l'énergie d'activation chez les réactions avec de l'argile de Beris. Désignations voir Tab. 6.

Tableau 9. Les constantes de vitesse calculées et les valeurs de l'énergie d'activation chez les réactions avec le sulfate de calcium. Désignations voir Tab. 6.

Fig. 1. Dessin schématique de l'appareil employé pour étudier les procès de l'échange isotopique. 1. Condenseur. 2. Solution de CaCl_2 tracée. 3. Agitateur. 4. Thermomètre. 5. Bain-marie à température contrôlée. 6. Récipient en verre pyrex, 1 litre.

Fig. 2. Corrélation entre la teneur en CaSO_4 et en Ca^{2+} échangeable dosée par équilibre. I. Argile de Maharik. II. Argile de Ginah. III. Argile de Beris. Axe horizontal: Quantité de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ajoutée à l'argile, g/0,2 g d'argile. Axe vertical: Ca^{2+} échangeable, meq/g.

Fig. 3. Pourcentage du ^{45}Ca échangé (σ_t) en fonction du temps: pour l'argile de Maharik (I) et l'argile de Ginah (II). Axe verticale: pourcentage du ^{45}Ca échangé (σ_t). Axe horizontal: temps, en jours.

Fig. 4. Pourcentage du ^{45}Ca échangé (σ_t) en fonction du temps: pour l'argile de Beris (I) et le gypse (II). Axe vertical: pourcentage du ^{45}Ca échangé (σ_t). Axe horizontal: temps, en jours.

Fig. 5. $\text{Log}(1-F)$ en fonction du temps des phases A et B, aux températures différentes (argile de Maharik). Axe horizontal: minutes.

Fig. 6. $\text{Log}(1-F)$ en fonction du temps des phases A et B, aux différentes températures (argile de Ginah). Axe horizontal: minutes.

Fig. 7. $\text{Log}(1-F)$ en fonction du temps des phases A et B, aux différentes températures (argile de Beris). Axe horizontal: minutes.

Fig. 8. $\text{Log}(1-F)$ en fonction du temps des phases A et B, aux différentes températures (sulfate de calcium). Axe horizontal: minutes.

Fig. 9. Fractions d'échange (F) en fonction du temps des phases A et B. I. Argile de Ginah. II. Argile de Beris, III. Sulfate de calcium. Axe vertical: fraction d'échange (F). Axe horizontal: heures.

Fig. 10. $\text{Log} K$ en fonction de $1/T$. I. Argile de Ginah, phase A. II. Argile de Beris, phase B. III. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phase B.

Кинетика изотопного обмена в гипсовых почвах

М. А. АБДЕЛ САЛАМ и А. И. БОУЛОШ

Институт Пустыни, Матариа, Каир (ОАР)

Резюме

На основании изучения глинистой фракции, выделенной из почв Махарик, Гинах и Барниш нашли, что с достаточной точностью можно определить ионы обменного кальция, применяя изотоп ^{45}Ca , методом изотопного разбавления. Установили также, что обмен, в большинстве случаев, проходит во фракции меньше 1μ .

Далее показали, что ионы кальция, находящиеся на поверхности $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обмениваются с ионами ^{45}Ca и это мешает определению обменного ^{45}Ca . Зависимость была линейной, статистически достоверной, в отношении чего даны уравнения регрессии.

Вычислили процентную величину обменного ^{45}Ca (σ_t), затем на основе этого вывели дробную величину обмена (F). Логарифм $(1-F)$ изобразили в зависимости от времени и выделили две части процесса (A и B).

Постоянные скорости реакции обмена вычислили на основании уравнения Маккей. Величина K показывает, что размер реакции снижается со временем.

Величины энергии активности (E) для обеих частей реакции вычислили на основе уравнения Аррениуса. В некоторых случаях нельзя было рассчитать величину E , по-всей вероятности, из-за изменения тепловой энергии (ΔH) в ходе определений.

Реакция в гипсовом модельном веществе проходит примерно таким же образом, как и в глинистой фракции почвы.

Табл. 1. Механический состав исследуемых почв в %. (1) Почва. (2) Грубый песок, 2000—200 μ . (3) Тонкий песок 200—20 μ . (4) Ил, 20—2 μ . (5) Глина. (6) Разновидность почвы по механическому составу.

Табл. 2а. Данные анализа насыщенной вытяжки из изученных почв. (1) Почва. (2) Электропроводность в мм. хос/см.

Табл. 2б. Адсорбционные свойства изученных почв. (1) Почва. (2) Содержание органического вещества в %. (3) Ёмкость поглощения, мг. экв. (100 г почвы). (4) Обменные катионы, в мг. экв. / 100 г почвы.

Табл. 3. Данные валового анализа изученных почв. (1) Почва. (2) Фракция глины, μ .

Табл. 4. Содержание обменного кальция, определенного методом радиоактивной индикации (^{45}Ca) в глинистой фракции размером меньше 1μ (мг. экв/г глины). (1) Тип

почвы. (2) Количество $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ прибавленное к глине, г/0,2 г глины. 1. Данные являются средними величинами четырех повторностей, \pm стандартная ошибка. 2. Содержание обменных катионов Ca^{2+} в необработанных образцах ($1-2 \mu$) = 0,33 мг. экв/г (глина Мазарик); 0,32 мг. экв/г (глина Гинах); 0,42 мг. экв/г (глина Бериш).

Табл. 5. Величины σ_t в момент наступления квази равновесия. (1) Модельное вещество. (2) Температура, °С.

Табл. 6. Вычисленные постоянные скоростей реакции и величины энергии активизации на глине Махарик. (1) Частичная реакция. (2) Температура. (3) Время прохождения реакции обмена, минуты. $a = 0,004 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ г/атом (Начальная концентрация твердой фазы). $b = 0,011 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ г/атом (Начальная концентрация жидкой фазы).

Табл. 7. Вычисленные постоянные скоростей реакции и величины энергии активизации на глине Гинах. Обозначения смотри в таблице 6.

Табл. 8. Вычисленные постоянные скоростей реакции и величины энергии активизации на глине Бериш. Обозначения смотри в таблице 6.

Табл. 9. Вычисленные постоянные скоростей реакции и величины энергии активизации на сульфате кальция. Обозначения смотри в таблице 6.

Рис. 1. Схема экспериментального оборудования, служащего для изучения процесса изотопного обмена. 1. Холодильник. 2. Меченный раствор CaCl_2 . 3. Мешалка. 4. Термометр. 5. Водяная баня с постоянной температурой. 6. Литровая стеклянная колба.

Рис. 2. Связь между содержанием гипса и количеством Ca^{2+} , определенного методом изотопного разведения. I. Глина Махарик. II. Глина Гинах. III. Глина Бериш. По горизонтальной оси: количество гипса примешанного к глине, г/0,2 г глины. По вертикальной оси: содержание ионов обменного кальция в мг.экв./г.

Рис. 3. Изменение процентного содержания обменного ^{45}Ca (σ_t) в зависимости от времени в случае глины Махарик (I) и глины Гинах (II). По вертикальной оси: Процент обменного ^{45}Ca (σ_t). По горизонтальной оси: время в часах.

Рис. 4. Изменение процентного содержания обменного ^{45}Ca (σ_t) в зависимости от времени в случае глины Бериш (I) и гипса (II). По вертикальной оси: обменный ^{45}Ca в % (σ_t). По горизонтальной оси: время в часах.

Рис. 5. Изменение $\log(1-F)$ в зависимости от времени для глины Махарик, в фазе A и B реакции, при различных температурах. По горизонтальной оси: минуты.

Рис. 6. Изменение $\log(1-F)$ в зависимости от времени, для глины Гинах в фазе A и B реакции, при различных температурах. По горизонтальной оси: минуты.

Рис. 7. Изменение $\log(1-F)$ в зависимости от времени для глины Бериш, в фазе A и B реакции, при различных температурах. По горизонтальной оси: минуты.

Рис. 8. Изменение $\log(1-F)$ в зависимости от времени в случае модельного вещества сульфата кальция в фазе A и B реакции, при различных температурах. По горизонтальной оси: минуты.

Рис. 9. Зависимость дробных величин обмена (F) от времени фаз A и B реакции. I. Глина Гинах, фазы реакции A и B. II. Глина Бериш, фазы реакции A и B. III. Сульфат кальция, фазы реакции A и B. По вертикальной оси: дробные величины обмена (F). По горизонтальной оси: время в часах.

Рис. 10. Изменение $\log K$ в зависимости от $1/T$. I. Глина Гинах, фаза реакции A. II. Глина Бериш, фаза реакции B. III. Гипс, фаза реакции A. IV. Гипс, фаза реакции B.