

## **K<sup>+</sup>- és HPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ionok transzportfolyamatának vizsgálata homoktalajokban sugárabszorpciós módszerrel**

VARRÓ TIBOR, KAZÓ BÉLA, KOCSIS ISTVÁN, KARUCZKA ANTAL  
és MÁDI ISTVÁN

Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotóp Laboratóriuma, Debrecen  
és Debreceni Agrártudományi Egyetem Kutató Intézete, Karcag

A homoktalajokban a kolloidális „agyag-humusz komplexum” minimális, a biológiai tevékenység korlátozott, a kohézió kicsi, a vízgazdálkodási viszonyok gyengék (csekély a víztartó képesség, nagy a vízáteresztő képesség), a levegőgazdálkodási viszonyok kedvezőtlenek, a kationmegkötő képesség minimális, a tápanyagérvényesülés rossz, ezért e talajok termőképessége alacsony. A homoktalajok termőképességének javítása nagy gyakorlati jelentőségű. A fokozás egyik útja az, ha növeljük a homoktalajok kolloidfrakcióját, az „agyag-humusz komplexum” mennyiségét.

Az „agyag-humusz komplexum” a talaj legaktívabb alkotórésze, meghatározza a talaj ioncserélő és szorpciós képességét, a talajszemcsék közötti kohéziót, aktívan hat a talajban lejátszódó anyagtranszportra, meghatározza a talaj víz-, tápanyag- és nyomelem-háztartását.

Vizsgálatainknál az „agyag-humusz komplexum” helyettesítésére zeolit-lignit nedves örlémenyt alkalmaztunk, és tanulmányoztuk a szuszpenzió hatását a tápanyagok transzportfolyamatára.

### **Vizsgálati anyagok**

A vizsgálatokhoz dunavarsányi meszes homokot és mátészalkai savanyú homoktalajt használtunk. A homoktalajok néhány jellemző vizsgálati adatát az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A felhasznált szuszpenziót hígtrágya-lignit-zeolit 73 : 19 : 8 arányú keverékből nedves örléssel, a korábbiakban részletesen közölt technológia szerint állítottuk elő [4]. A szuszpenzió szárazanyag-tartalma 30–35%, tápanyag- és ásványianyag-tartalmát a 2. táblázatban foglaltuk össze. A szuszpenzió szemcseméret-eloszlási görbéjének maximuma 10–20 μm között van. Az alapanyagokról készült elektronmikroszkópos felvételek az 1. ábrán láthatók.

A vizsgálatokhoz K-RA-2 jelcsű, 37 MBq/ml fajlagos aktivitású, 12 g/l KCl-tartalmú <sup>42</sup>K és P-RB-1 jelcsű, 740 MBq/ml fajlagos aktivitású, hordozómentes <sup>32</sup>P radioaktív izotópot alkalmaztunk, 6,2 pH-jú vizes oldatban.

## 1. táblázat

Meszes (A) és savanyú (B) homoktalajok vizsgálati adatai

(1) Talajminták és származási hely	pH		CaCO <sub>3</sub> , %	(2) Hidrolitos aciditás	(3) Kötöttségi szám	(4) Kicsérélhető kationok, mmol/100 g			
	H <sub>2</sub> O	KCl				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
A) Meszes homok (Dunavarsány)	7,9	7,7	3,7	—	25	1,6	0,05	0,2	0,1
B) Savanyú homok (Mátészalka)	4,9	4,3	—	8,6	27	1,1	0,1	0,2	0,5

Talajminták	(5) Mechanikai frakciók, %				
	>0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001
	mm				
A) Meszes homok	93,5	2,4	0,2	3,2	0,7
B) Savanyú homok	71,7	16,7	2,0	2,2	7,4

## 2. táblázat

Zeolit—lignit őrlemény összetétele (száraz anyagra számítva)

(1) Hamutartalom, %	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ca	Mg	Na	Fe	M	Zn	Cu
	g/kg						mg/kg			
47	3,7	1,1	9,0	36,4	4,1	0,75	5,0	60	95	12

## Vizsgálati módszer

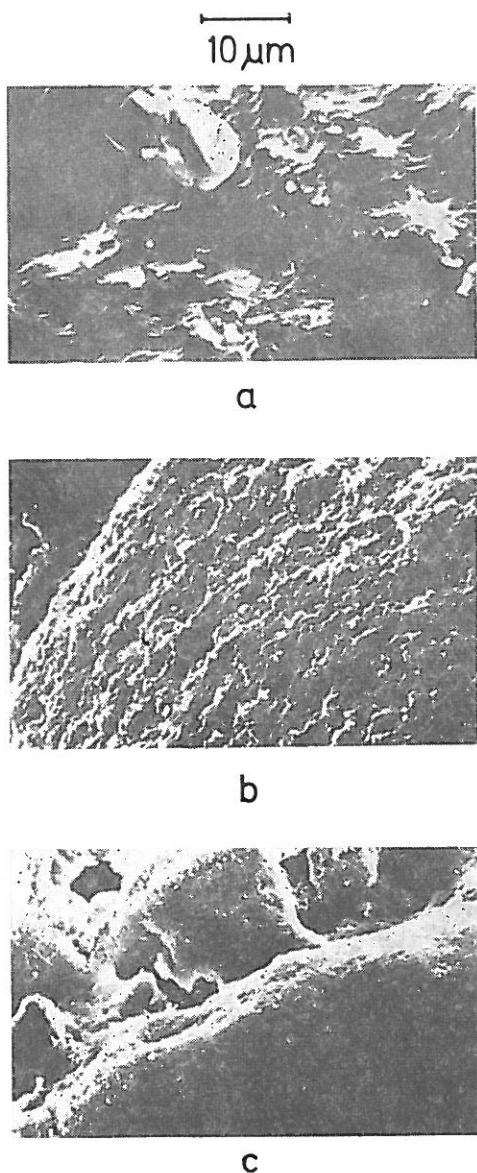
A talajokban lejátszódó transzportfolyamatok vizsgálatánál sugárabszorpciós módszert használtunk. Az először HEVESY és SEITH [2] által alkalmazott sugárabszorpciós módszer lényege az, hogy a vizsgálati minta felületére radioaktív izotópot visznek fel, és az idő függvényében végzett aktivitásméréssel követik az aktív anyag mozgását. Méréseinknél a kétmérőfejes méréstechnikát [5] alkalmaztuk. A talajmintát a szuszpenzióval való összekeverés után, meghatározott mennyiségű desztillált víz hozzáadásával az adott nedvességtartalomra állítottuk be. Az előkészített talajmintákból meghatározott magasságú — <sup>42</sup>K-mérésnél 3 mm, <sup>32</sup>P-mérésnél 1 mm — alumínium hengereket töltöttünk meg. A minta felületére néhány tized mikroliter radioaktív izotópot tartalmazó oldatot vittünk fel. A mintát stiroflex fóliával és műanyagszalaggal alul és felül zártuk, majd a 2. ábrán látható termosztált mérőrendszerbe helyeztük, és mértük a betakristállyal felszerelt két mérőfej segítségével a minták radioaktív sugárzását különböző diffúziós idők után.

A talajokban lejátszódó transzportfolyamatokat a talajban végbemenő szorpciós, áramlási és diffúziós folyamatok együttesen határozzák meg. Így a talajokban az ionok hely és idő szerinti eloszlását az (1) összefüggés írja le [6, 8]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{m}{w} \frac{\partial a}{\partial t} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

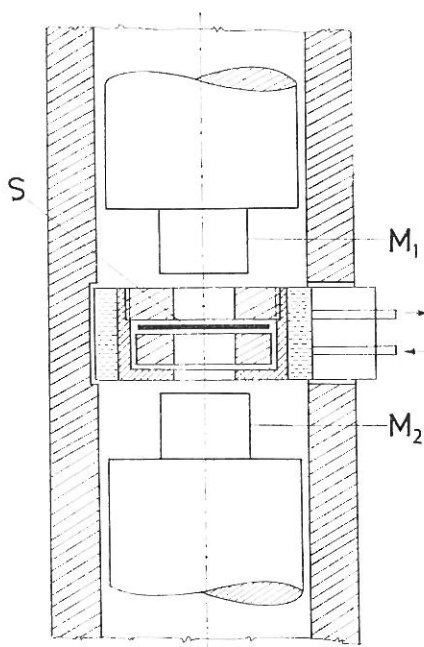
ahol  $c$  = a diffundáló ionok koncentrációja a talajban az  $x$  helykoordinátánál;  $m$  = az egységnyi térfogatú talaj tömege;  $w$  = a talaj porozitása (a talaj egységnyi térfogatára vonatkoztatott pórustérfogat);  $a$  = a fajlagos szorbeált anyagmennyiség;  $v$  = az áramlás sebessége;  $D$  = diffúzió-koefficiens;  $t$  = a diffúziós idő.

Ha a szorpciós folyamat lineáris izotermával leírható, úgy az (1) összefüggés egyszerűbb alakra hozható [7, 8]:



1. ábra

Az alapanyagokról készült elektronmikroszkópos felvételek: a) homokszemcse, b) zeolit-lignit őrlemény, c) dunavarsányi homok + 10% zeolit-lignit őrlemény



2. ábra

Sugárabszorpciós mérőkészülék vázlatos képe.  $M_1$  és  $M_2$  szcintillációs mérőfejek,  $S$  a minta

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1+q} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{v}{1+q} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2)$$

ahol  $q = \frac{m}{w} \frac{a}{c}$ , a megoszlási koefficiens.

Egyensúlyi adszorpciós vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a vizsgált rendszerek esetén a kálium és a foszfát szorpciója Langmuir-izotermával jellemezhető, tehát a fenti egyszerűsítés a vizsgálataink értékelésénél alkalmazható.

A (2) összefüggés a konvekcióval egybekötött lineáris diffúzió egyenlete [3], amely visszavezethető a

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c^*}{\partial x^2} \quad (3)$$

Fick-féle második törvényre [1], ahol

$$c = c^* \exp \left[ \frac{vx}{2(1+q)D} - \frac{v^2 t}{4(1+q)^2 D} \right] \quad (4)$$

A (3) összefüggés megoldása a sugárabszorpciós méréseknél alkalmazott kísérleti feltételek mellett [5]:

$$\log \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \log K - \frac{0,434 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{l^2} \quad (5)$$

ahol  $I_1$  és  $I_2$  = a minta egyik, illetve másik oldalán mért radioaktív sugárzás,  $K$  = a közeg bétasugár-abszorpciós koefficiense,  $l$  = a minta vastagsága,  $D_{\text{eff}}$  = az effektív diffúziókoefficiens.

Sugárabszorpciós módszerrel csak az ún. effektív diffúziókoefficient lehet meghatározni, amely a szorpció, áramlás és diffúzió együttes hatására a porózus rendszer kapilláris járataiban lejátszódó transzportfolyamatra jellemző [10, 11].

A közleményben közölt effektív diffúziókoefficienseket az (5) összefüggés alapján határoztuk meg.

A vizsgált rendszerek eltérő ionösszetételű és pH-jú oldatfázisában a  $H_3PO_4 - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$ -ionok megoszlási arányainak egzakt meghatározására nem volt lehetőségünk. Ezért a foszfátionok diffúziós paramétereit egyszerűsítve, mint a — kiindulási —  $HPO_4^{2-}$ -ion jellemzőit adjuk meg az eredményeinkben.

## Vizsgálati eredmények és értékelésük

### 1. A $K^+$ - és $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportja különböző víztartalmú dunavarsányi és mátészalkai homoktalajokban és zeolit-lignit őrleményben

A vizsgálatokat termosztált körülmények között 25 °C-on végeztük. A homoktalajok víztartalmát 10–40% között változtattuk. Ez a tartomány magában foglalja a kis nedvességű állapotot, a kapilláris- és szántóföldi vízkapacitásnak megfelelő állapotot, sőt a legmagasabb (40%-os) víztartalomnál

már bizonyos szegregációs jelenségek is megfigyelhetők. A különböző víztartalmú homoktalajokban és zeolit-lignit örleményben meghatározott effektív diffúziókoeficienseket a 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

A  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok effektív diffúziókoeficiense különböző víztartalmú homoktalajokban, 25 °C-on

(1) Talaminta	(2) Vízartalom, %	(3) Effektív diffúziókoeficiens, $D_{eff}[10^{-12}m^2s^{-1}]$	
		$K^+$	$HPO_4^{2-}$
A) Meszes homok	10	—	2,9
	20	405	9,2
	30	—	9,2
	35	405	16,2
	40	—	19,7
B) Savanyú homok	10	—	0,4
	20	230	1,7
	30	—	3,3
	35	377	4,1
	40	—	5,5

4. táblázat

A  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportfolyamatára jellemző effektív diffúziókoeficiensek különböző víztartalmú zeolit-lignit örleményben, 25 °C-on

(1) Vízartalom %	(2) Effektív diffúziókoeficiens $D_{eff}[10^{-12}m^2s^{-1}]$	
	$K^+$	$HPO_4^{2-}$
10	11,9	0,1
20	57,3	0,8
30	35,0	1,6
40	40,5	1,1
50	56,7	3,4
60	98,0	4,5
80	112	8,9
100	88,8	11,3
120	147	22,8
140	—	17,0
150	252	—
160	—	26,3
180	122	14,5

A mérésadatok alapján megállapíthatjuk, hogy homoktalajokban — azonos feltételek mellett — a  $K^+$ -ionok effektív diffúziókoeficiense közel két nagyságrenddel nagyobb, mint a  $HPO_4^{2-}$ -ionoké. Mindkét ion diffúziókoeficiense nő a talaj víztartalmának növelésével. A dunavarsányi meszes homokban mindkét ion diffúziókoeficiense nagyobb, mint a savanyú mátészalkai talajban. A zeolit-lignit örleményben a  $K^+$ -ionok effektív diffúziókoeficiense egy nagyságrenddel nagyobb, mint a  $HPO_4^{2-}$ -ionoké. Mindkét ion effektív diffúziókoeficiense — azonos körülmények között — a zeolit-lignit örleményben a legkisebb és a dunavarsányi meszes homokban a legnagyobb.

2. A  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportja a különböző mennyiségű zeolit-lignit szuszpenziót tartalmazó dunavarsányi és mátészalkai homoktalajokban

A vizsgálatokat 20% és 35% víztartalmú homoktalajokban végeztük 25 °C-on. A zeolit-lignit szuszpenzió mennyiségét 0–30% között változtattuk.

A különböző mennyiségű zeolit-lignit szuszpenziót tartalmazó 20% és 35% víztartalmú homoktalajokban meghatározott effektív diffúziókoeficienseket a 3. és 4. ábrán foglaltuk össze.

A homoktalajokhoz kevert zeolit-lignit szuszpenzió kisebb mennyiségben (0,5–2%) a  $K^+$ -ion transzportfolyamatát gyorsítja. A 2,5–3% zeolit-lignit szuszpenziót tartalmazó homoktalajoknál már egyértelműen jelentkezik a szuszpenzió transzportfolyamatot lassító hatása. A zeolit-lignit szuszpenzió

mennyiségének további növelése a  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok effektív diffúzió-koefficiensének nagyfokú csökkenését eredményezi.

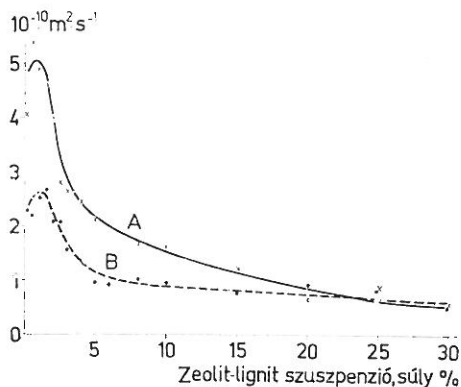
Az iontranszport-folyamatban bekövetkező változások oka a homokszemcsék és a zeolit-lignit szuszpenzió közötti, illetve ennek hatására a homok-homokszemcsék között kialakuló kölcsönhatások, a kapilláris pórusok méretének változása, a szorpciós állapot valószínűségének növekedése. A homokszemcsék és a zeolit-lignit szuszpenzió közötti kölcsönhatások megismerésére elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk (5. ábra).

Az elektronmikroszkópos felvételek szerint a zeolit-lignit szuszpenzió kolloidméretű részei a homokszemcsék felületén kötődnek meg, a nagyobb méretű részek pedig a homokszemcsék által alkotott hézagokban halmozódnak fel. A 10% zeolit-lignit szuszpenziót tartalmazó homoktalajokról készült elektronmikroszkópos felvételeken látható (1c. ábra), hogy a szuszpenzió kolloidméretű részei teljesen beburkolják a homokszemcséket, jó a térkitöltés és illeszkedés, az adheráló hatás következtében egy-egy homokszemcse több szomszédos szemcsével kapcsolódik, összefüggő szerkezetek alakulnak ki.

A zeolit-lignit szuszpenzió hatására a homoktalajok szerkezete, víz- és tápanyag-gazdálkodása előnyösen megváltozik, termőképessége fokozódik. A kísérletek azt igazolják, hogy az „agyag-humusz komplexumot” a zeolit-lignit szuszpenzió részben helyettesíteni tudja. A megállapításokat alátámasztották a tenyészedényes és üzemi kísérleteink természetes eredményei [4].

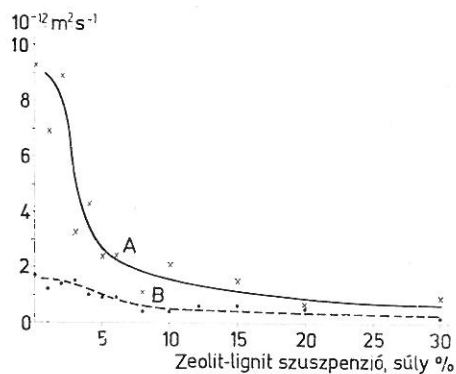
### 3. A $K^+$ - és $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportja különböző hőmérsékleten dunavarsányi és mátészalkai homoktalajokban és zeolit-lignit örleményben

A  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportját 20, 30 és 40 °C-on vizsgáltuk kezeletlen, 3% és 10% szuszpenziót tartalmazó homoktalajokban, illetve zeolit-lignit örleményben. A vizsgálatoknál a homoktalajok víztartalma 20% és 35% volt. A zeolit-lignit örleménynél 20, 70 és 150% víztartalomnál végeztük el a vizsgálatokat. A meszes és savanyú homoktalajokban meghatározott aktiválási energiákat a 6. ábrán tüntettük fel.



3. ábra

A  $K^+$ -ionok effektív diffúzió-koefficiense különböző mennyiségű zeolit-lignit örleményt tartalmazó 20% nedvességtartalmú meszes (A) és savanyú (B) homoktalajokban, 25 °C-on

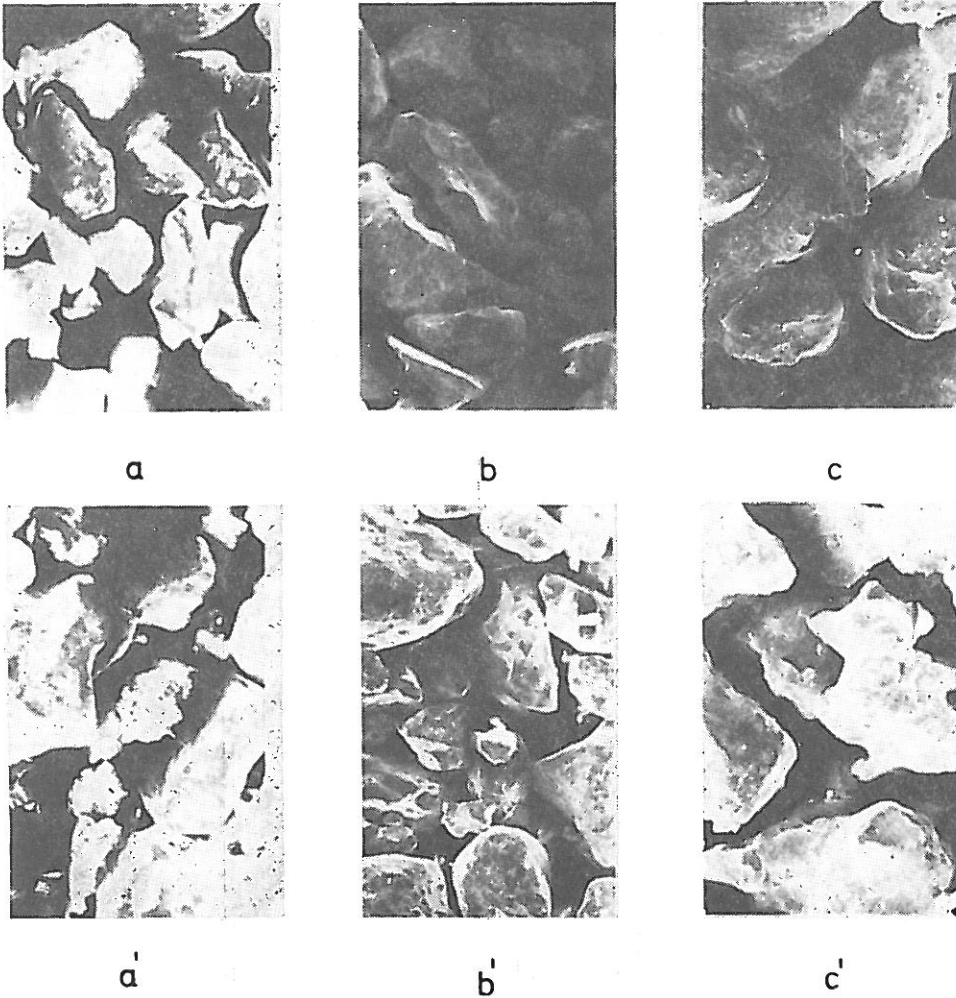


4. ábra

A  $HPO_4^{2-}$ -ionok effektív diffúzió-koefficiense különböző mennyiségű zeolit-lignit örleményt tartalmazó 20% nedvességtartalmú meszes (A) és savanyú (B) homoktalajokban, 25 °C-on

Talajokban az ionok transzportja főképpen a talajszemcsék közötti kapilláris járatokban játszódik le. Nagyobb víztartalmú talajokban a kapilláris járatokat víz (talajoldat) tölti ki. A diffundáló ionok egy része behatol a talajalkotó részek belsejébe, ez a térfogati diffúzió nagyon lassú és a vizsgálati idő alatt (2-3 óra) a diffundáló ionok elenyészően csekély törtrészét érinti. A talajszemcsék kapilláris járataiban, a talajoldatban levő ionok egy része a talaj-

100  $\mu$ m



5. ábra

Különböző mennyiségű zeolit-lignit őrleményt tartalmazó meszes (a, b, c) és savanyú (a', b', c') homoktalajokról készült elektronmikroszkópos felvételek. a., és a', kontroll, b., és b', homoktalaj + 3% zeolit-lignit őrlemény, c., és c', homoktalaj + 10% zeolit-lignit őrlemény



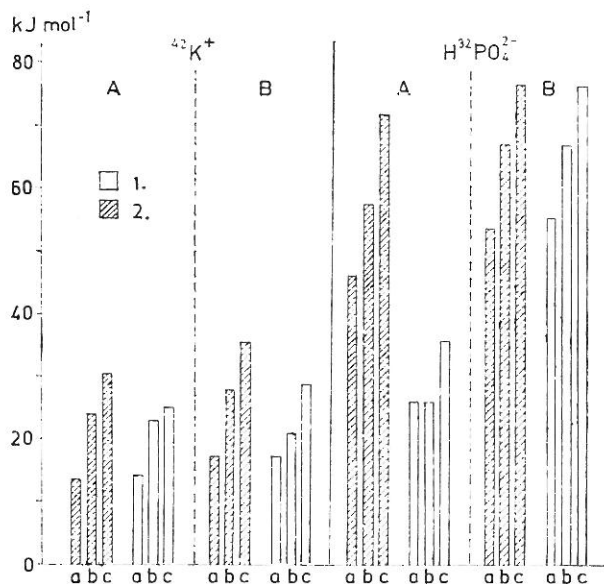
szemcséken szorbeálódik, és a szorpció-deszorpció egyensúlyának megfelelően (g) egy meghatározott ideig kötött állapotban van a talajszemcséken és egy meghatározott ideig szabadon diffundál a talajoldatban. Így a diffúziós folyamat aktiválási energiája a két folyamatra jellemző deszorpció energiából és a folyadékban végbemenő diffúzió aktiválási energiájából tevődik össze:

$$E_a = E_{\text{viz}} + Q_{\text{desz.}} \quad (6)$$

ahol  $E_a$  = a transzportfolyamat aktiválási energiája,  $E_{\text{viz}}$  = a folyadékban végbemenő iondiffúzió aktiválási energiája, melynek értéke elméletileg is számítható ( $E_{\text{viz}} = 12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $Q_{\text{desz.}}$  = a talajon kötött ion deszorpciójához szükséges energia.

Az 5. táblázatban a  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok deszorpció energiáit adtuk meg a vizsgált rendszerekben. A (6) összefüggés csak abban az esetben alkalmazható, ha a talaj kapilláris járatait víz tölti ki. Ha a víztartalom csökken, úgy a diffúzió fokozatosan átalakul szemcsehatár-diffúzióvá (szilárd közegű diffúzióvá), amelyre a fenti megfontolások már nem érvényesek. Az 5. táblázatban a 20% és a 70% víztartalmú zeolit-lignit örlemény (C) rendszerek már ilyen átmenetet képviselnek.

Az 5. táblázat adatai alapján megállapíthatjuk, hogy a  $HPO_4^{2-}$ -ionok erősebben kötődnek a homoktalajokhoz és a zeolit-lignit örleményhez, mint a  $K^+$ -ionok. A  $HPO_4^{2-}$ -ionok és a homoktalajok között kialakuló kötésnek kemoszorpció jellege van, míg a  $K^+$ -ionok fizikai erőkkel kötődnek a homoktalajokhoz. Mindkét ion legerősebben a zeolit-lignit örleményhez kötődik,



6. ábra

A  $K^+$  és  $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportfolyamatára jellemző aktiválási energia meszes (A) és savanyú (B) homoktalajokban, 1: 20% és 2: 35% nedvességtartalomnál. a) kontroll, b) homoktalaj + 3% zeolit-lignit örlemény, c) homoktalaj + 10% zeolit-lignit örlemény



## 5. táblázat

 A  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok deszorpció energiája meszes és savanyú homoktalajokban valamint a zeolit-lignit őrlményben

(1) Vizsgált anyag	(2) Hozzá adott zeolit-lignit őrlemény, %	(3) Víztartalom, %	(4) Deszorpció energia (kJ mol <sup>-1</sup> )	
			$K^+$	$HPO_4^{2-}$
A) Meszes homok (Dunavarsány)	—	20	0,9	33,4
	—	35	1,8	11,4
	3	20	11,4	44,9
	3	35	10,5	13,3
	10	20	18,1	59,2
	10	35	12,4	22,9
B) Savanyú homok (Mátészalka)	—	20	4,7	41,1
	—	35	4,7	43,0
	3	20	15,2	54,5
	3	35	8,5	54,5
	10	20	22,9	64,1
	10	35	16,2	64,1
C) Zeolit-lignit őrlemény	—	20	27,7	87,0
	—	70	23,8	81,2
	—	150	20,0	65,9

de lényeges eltérés mutatkozik a dunavarsányi meszes homokon és a mátészalkai savanyú homoktalajokon megkötött ionok kötéseerősségében is.

A savanyú talajok esetén a foszforszorpció elsősorban a vas- és alumínium-hidroxidok, az agyagásványok és a humusz felületén játszódik le. A meszes homoktalajnál a mikrokristályos kalcium-karbonát felületén a foszfátion felületi kicsapódása és az agyagásvány-kalcium-foszfát megkötődés a jellemző [9].

A vas-, alumínium- és kalcium-foszfátok eltérő oldékonysága alapján elméletileg következtetni lehet a vizsgált talajok esetén a foszfor különböző erősségű megkötődésére.

Az elméleti várákozásnak megfelelően a  $HPO_4^{2-}$ -ionok lényegesen erősebb kötéssel kapcsolódnak a mátészalkai savanyú homokhoz, mint a meszes dunavarsányi homoktalajhoz. A homoktalajokhoz adott zeolit-lignit szuszpenzió mennyiségének növelésével a  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok kötéseerőssége növekszik.

## Összefoglalás

Dunavarsányi meszes homokban, mátészalkai savanyú homoktalajban és zeolit-lignit őrlményben sugárabszorpció módszerrel vizsgáltuk a  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportfolyamatát. Különböző mennyiségű zeolit-lignit szuszpenziót tartalmazó homoktalajokban meghatároztuk a  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok transzportfolyamatára jellemző effektív diffúziókoeficienseket. Homoktalajokban a  $K^+$ -ionok effektív diffúziókoeficiense  $10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, a  $HPO_4^{2-}$ -ionoké  $10^{-12}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> nagyságrendű, tehát egy, illetve három nagyságrenddel

kiseb, mint az ionok vízben mérhető diffúziókoeficiense. A talajhoz adott zeolit-lignit őrlemény az effektív diffúziókoeficiens értékét csökkenti.

Vizsgáltuk a transzportfolyamatokat különböző nedvességtartalmú homoktalajokban különböző hőmérsékleten. A transzportfolyamat aktiválási energiája alapján meghatároztuk a homoktalajok és a  $K^+$ - és  $HPO_4^{2-}$ -ionok közötti kölesönhatási energiákat. Igazoltuk, hogy a vizsgált homoktalajokban a  $K^+$ -ionok fizikai erőkkel, a  $HPO_4^{2-}$ -ionok kemoszorpciós erőkkel kötődnek. A savanyú homoktalajhoz lényegesen erősebben kötődnek a  $HPO_4^{2-}$ -ionok, mint a meszes homoktalajhoz. Az ionok legerősebben a zeolit-lignit őrleményhez kötődnek.

A homoktalajok és a zeolit-lignit szuszpenzió közötti kölesönhatást elektronmikroszkópos felvételek alapján vizsgáltuk. A zeolit-lignit szuszpenzió kolloidális részei szorbeálódnak a homokszemesék felületén, beburkolják a homokszemesét, a homokszemesék a szomszédos homokszemesékekkel kapcsolódnak, összefüggő szerkezetek alakulnak ki.

A zeolit-lignit szuszpenzió aktívan hat a homoktalajokban lejátszódó anyagtranszportra, kedvezően befolyásolja a homoktalajok tápanyag- és nyomelem-háztartását.

### Irodalom

- [1] FRANK, PH. & MISES, R.: Die Differential- und Integral-gleichungen der Mechanik und Physik. Wieweg. Braunschweig. 1930.
- [2] HEVESY, G. & SEITH, W.: Use of radioactive recoil in diffusion experiments. Z. Physik. **56**. 790–801. 1929.
- [3] JOST, W.: Diffusion in solids, liquids, gasses. Academic Press. New York. 1952.
- [4] KAZÓ, B.: Homoktalajok melioratív javítása hígtrágya, barnaszén, zeolit dezagregátumokkal. Agrokémia és Talajtan **30**. 197–199. 1981.
- [5] KRJUKOV, S. N. & ZSUKOVICKIJ, A. A.: Method opredelenija koeficientov diffuzii. Dokl. Akad. Nauk. SzSzsR. **90**. 379–382. 1953.
- [6] LAPIDUS, L. & AMUNDSON, N. R.: The effect of longitudinal diffusion in ion-exchanges and chromatographic columns. J. Phys. Chem. **56**. 984–988. 1952.
- [7] SCHAY, G.: A gáz-kromatográfia alapjai. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1961.
- [8] Soil chemistry. B. Physico-chemical models. (Ed.: BOLT, G. H.) Elsevier-Scientific Co. Amsterdam—Oxford—New York. 1979.
- [9] STEFANOVITS, P.: Talajtan. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1981.
- [10] VARRÓ, T., KARUCZKA, A. & MÁDI, I.: Studies on ion transport in ion-exchange resins by radioactive indication technique. Acta Phys. Chim. Debreceen. **20**. 93–99. 1976.
- [11] VARRÓ, T., GELENCSÉR, J. & MÁDI, I.: Ipari bentonitokban és termótalajokban végbemenő iontranszport-folyamatok tanulmányozása sugárabszorpciós módszerrel. Izotóptechnika. **21**. 265–274. 1978.

Érkezett: 1982. január 18.

## Studies on the Transport Processes of $K^+$ and $HPO_4^{2-}$ Ions in Sandy Soils by Radioabsorption Method

T. VARRÓ, B. KAZÓ, I. KOCSIS, A. KARUCZKA and I. MÁDI

L. Kossuth University, Debrecen, and Research Institute of the Debrecen University of Agrarian Sciences, Karcag (Hungary)

### Summary

The transport processes of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions were studied in a calcareous sandy soil from Dunavarsány, an acid sandy soil from Mátészalka and in zeolite—lignite grist by radioabsorption method. The effective diffusion coefficients characteristic of the transport processes of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions were determined in soil samples containing various amounts of zeolite—lignite suspension.

In sandy soils the effective diffusion coefficients of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions were found to be of the  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  order of magnitude, respectively, that is, less by one and three orders of magnitude, respectively, than the corresponding values measured in water. Zeolite—lignite grist added to the soils decreased the values of the effective diffusion coefficients.

The transport processes were studied also in sandy soils of varying moisture content at different temperatures. On the basis of the activation energy of the transport process, the interaction energy values between the sandy soils and the  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions were also determined. It has been proven that the  $K^+$  ions are fixed by physical forces, and the  $HPO_4^{2-}$  ions are bound by chemical adsorption in the studied sandy soils. The  $HPO_4^{2-}$  ions are bound more strongly to the acid sandy soil than to the calcareous one. It was to the zeolite—lignite grist that the ions were bound the most strongly.

The interaction between the sandy soils and the zeolite—lignite suspension was studied on the basis of electron micrographs. The colloidal parts of the zeolite—lignite suspension are adsorbed on the surface of the sand grains, envelop the sand grains, and because of this the grains adhere to each other, forming coherent structures.

The zeolite—lignite suspension stimulates transport processes taking place in sandy soils, and favourably influence the nutrient and trace element regimes of these soils.

*Table 1.* Some physical and chemical characteristics of the soils used in the experiment. (1) Soils: A) Calcareous sand (Dunavarsány); B) Acid sandy soil (Mátészalka). (2) Hydrolytic acidity. (3) Saturation percentage. (4) Exchangeable cations, mmol/100 g. (5) Mechanical fractions, %.

*Table 2.* Composition of the zeolite—lignite grist (calculated for dry matter). (1) Ash content, %.

*Table 3.* Effective diffusion coefficients of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions in sandy soils of varying moisture content, at 25 °C. (1) Soils: A) Calcareous sandy soil; B) Acid sandy soil. (2) Moisture content, %. (3) Effective diffusion coefficient.

*Table 4.* Effective diffusion coefficients characteristic of the transport processes of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions in zeolite—lignite grists of varying moisture content, at 25 °C. (1) Moisture content, %. (2) Effective diffusion coefficient.

*Table 5.* Desorption energy of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ions in calcareous and acid sandy soils and in zeolite—lignite grist. (1) Experimental material: A) Calcareous sandy soil; B) Acid sandy soil; C) Zeolite—lignite grist. (2) Zeolite—lignite grist added, %. (3) Moisture content, %. (4) Desorption energy.

*Fig. 1.* Electron micrographs of the substances. a) sand grain; b) zeolite—lignite grist; c) calcareous sandy soil + 10% zeolite—lignite grist.

*Fig. 2.* Schematic picture of the radioabsorption measuring apparatus.  $M_1$  and  $M_2$ :  $\beta$ -scintillation crystals. S: sample.

*Fig. 3.* The effective diffusion coefficients of  $K^+$  ions in calcareous (A) and acid (B) sandy soils having a moisture content of 20% and containing varying amounts of zeolite—lignite grist, at 25 °C. Vertical axis: effective diffusion coefficient ( $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Horizontal axis: zeolite—lignite suspension (weight %).

*Fig. 4.* The effective diffusion coefficients of  $HPO_4^{2-}$  ions in calcareous (A) and acid (B) sandy soils having a moisture content of 20% and containing varying amounts of zeolite—lignite grist, at 25 °C. Vertical axis: effective diffusion coefficient ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Horizontal axis: zeolite—lignite suspension (weight %).

*Fig. 5.* Electron micrographs of calcareous (a, b, c) and acid (a', b', c') sandy soils containing varying amounts of zeolite—lignite grist. a and a': control; b and b': sandy soil + 3% zeolite—lignite grist; c and c': sandy soil + 10% zeolite—lignite grist.

*Fig. 6.* Activation energy values characteristic of  $K^+$  and  $HPO_4^{2-}$  ion transport processes in calcareous (A) and acid (B) sandy soils at various moisture contents. 1: 20% and 2: 35% moisture content. a) control; b) sandy soil + 3% zeolite—lignite grist; c) sandy soil + 10% zeolite—lignite grist. Vertical axis: Activation energy ( $kJ\ mol^{-1}$ ).

## Untersuchung der Transportvorgänge von $K^+$ - und $HPO_4^{2-}$ Ionen, mittels Strahlenabsorption

T. VARRÓ, B. KAZÓ, I. KOCSIS, A. KARUCZKA und I. MÁDI

Isotoplaboratorium der Universität »Kossuth Lajos« zu Debrecen und Forschungsinstitut der Agrarwissenschaftlichen Universität zu Debrecen, Karcag (Ungarn)

### Zusammenfassung

Es wurde der Transportvorgang von  $K^+$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Ionen in einem kalkhaltigen Sandboden (Dunavarsány), in einem sauren Sandboden (Mátészalka) und in einem aus Zeolit und Lignit bestehenden Mahlprodukt mittels Strahlenabsorption untersucht. In Sandböden, die verschiedene Mengen einer Zeolit—Lignit Suspension enthielten, wurden die für den Transportvorgang von  $K^+$  und  $HPO_4^{2-}$  kennzeichnenden effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt. Der effektive Diffusionskoeffizient von  $K^+$ -Ionen in Sandböden ist von einer Grössenordnung von  $10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1}$ , derjenige von  $HPO_4^{2-}$ -Ionen von einer von  $10^{-12}\ m^2\cdot s^{-1}$ , also um eine, bzw. drei Grössenordnungen kleiner, als der im Wasser bestimmte Diffusionskoeffizient der Ionen. Das den Böden beigefügte Zeolit—Lignit-Mahlprodukt verminderte den Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten.

Auch wurden die Transportvorgänge in Sandböden von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen hohen Temperaturen untersucht. Aufgrund der Aktivierungsenergie des Transportvorganges wurden die zwischen den  $K^+$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Ionen und den Sandböden auftretenden Wechselwirkungsenergien bestimmt. Es konnte nachgewiesen werden, dass in den untersuchten Sandböden die  $K^+$ -Ionen durch physikalische, die  $HPO_4^{2-}$ -Ionen aber durch Chemosorptionskräfte gebunden werden. Die  $HPO_4^{2-}$ -Ionen werden in sauren Sandböden wesentlich stärker gebunden, als in kalkhaltigen. Die stärkste Ionen-Bindung tritt bei Zeolit—Lignit Mahlprodukten, auf.

Die Wechselwirkung zwischen den Sandböden und der Zeolit—Lignit-Suspension wurde aufgrund elektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht. Die kolloiden Bestandteile der Zeolit—Lignit-Suspension adsorbieren an der Oberfläche der Sandkörner, hüllen diese ein, die Sandkörner können sich durch diese Hülle mit den benachbarten Sandkörnern verbinden und so entsteht eine zusammenhängende Struktur.

Die Zeolit—Lignit-Suspension wirkt aktiv auf den sich in den Sandböden abspielenden Nährstofftransport und beeinflusst vorteilhaft den Nährstoff- und Mikronährstoff-Haushalt der Sandböden.

*Tab. 1.* Untersuchungsangaben der Sandböden. (1) Bodenproben: A) Kalkhaltiger Sandboden (Dunavarsány); B) Saurer Sandboden (Mátészalka). (2) Hydrolytische Azidität. (3) Bindigkeitszahl nach Arany (Obere Plastizitätsgrenze). (4) Austauschbare Kationen. (5) Mechanische Fraktionen, %.

*Tab. 2.* Zusammensetzung des Zeolit—Lignit-Mahlproduktes (auf Trockensubstanz berechnet). (1) Aschengehalt, %.

*Tab. 3.* Effektive Diffusionskoeffizienten der  $K^+$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Ionen in Sandböden von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt bei 25 °C (1) Art der Bodenprobe: A) Kalkhaltiger Sand; B) Saurer Sand. (2) Feuchtigkeitsgehalt, %. (3) Effektiver Diffusionskoeffizient.

*Tab. 4.* Für den Transportvorgang der  $K^+$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Ionen kennzeichnende effektive Diffusionskoeffizienten im Zeolit—Lignit-Mahlprodukt von verschiedenem hohem Wassergehalt bei 25 °C. (1) Wassergehalt, %. (2) Effektiver Diffusionskoeffizient.

*Tab. 5.* Desorptionsenergie der  $K^+$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Ionen in den Sandböden und im Zeolit—Lignit Mahlprodukt. (1) Untersuchungsmaterial: A) Kalkhaltiger Sandboden; B) Saurer Sandboden; C) Zeolit—Lignit-Mahlprodukt. (2) Menge des hinzugefügten Zeolit—Lignit-Mahlproduktes, (%). (3) Wassergehalt, %. (4) Desorptionsenergie.

Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Materialien. a) Sandkorn. b) Zeolit–Lignit-Mahlprodukt. c) Kalkhaltiger Sand + 10% Zeolit–Lignit-Mahlprodukt.

Abb. 2. Skizze des Strahlenabsorptionsmessgerätes.  $M_1$  und  $M_2$ : Szintillationsmessköpfe; S: untersuchte Probe.

Abb. 3. Effektive Diffusionskoeffizienten der  $K^+$ -Ionen in A) kalkhaltigen und B) sauren Sandböden mit 20% Feuchtigkeitsgehalt und mit verschieden hohem Zeolit–Lignit-Mahlproduktgehalt bei 25 °C. Ordinate: Effektiver Diffusionskoeffizient ( $10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ ). Abszisse: Zeolit–Lignit-Suspension (Gewicht%).

Abb. 4. Effektive Diffusionskoeffizienten der  $HPO_4^{2-}$ -Ionen in A) kalkhaltigen und B) sauren Sandböden mit 20% Feuchtigkeitsgehalt und mit verschieden hohem Zeolit–Lignit-Mahlproduktgehalt bei 25 °C. Bezeichnungen: s. Abb. 3.

Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von kalkhaltigen (a, b, c) und sauren (a', b', c') Sandböden mit verschieden hohem Gehalt am Zeolit–Lignit-Mahlprodukt. a und a': unbehandelt; b und b': Sandboden + 3% Zeolit–Lignit-Mahlprodukt; c und c': Sandboden + 10% Zeolit–Lignit-Mahlprodukt.

Abb. 6. Für die Transportvorgänge der  $K^+$ - und  $HPO_4^{2-}$ -Ionen kennzeichnende Aktivierungsenergie in A) kalkhaltigen und B) sauren Sandböden mit verschieden hohem Feuchtigkeitsgehalt. 1 = 20% Feuchtigkeit. 2 = 35% Feuchtigkeit. a) Unbehandelt (Kontrolle); b) Sandböden + 3% Zeolit–Lignit-Mahlprodukt; c) Sandboden + 10% Zeolit–Lignit-Mahlprodukt. Ordinate: Aktivierungsenergie ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ).

### Изучение процессов переноса ионов $K^+$ и $HPO_4^{2-}$ в песчаных почвах методом радио-абсорбции

Т. ВАРРО, Б. КАЗО, И. КОЧИШ, А. КАРУЦКА и И. МАДИ

Изотопная лаборатория Университета им. Л. Кошута, Дебрецен и Научно-исследовательский институт Дебреценского Аграрного Университета, Карцаг (Венгрия)

#### Резюме

Методом радио-абсорбции изучили процесс переноса ионов  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$  в дунавраньшаньских карбонатных песках, матесалкских кислых песчаных почвах и в размоле цеолит-лигнита. В песчаных почвах, содержащих различное количество суспензии цеолит-лигнита, определили эффективные коэффициенты диффузии, характерные для переноса ионов  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$ . В песчаных почвах эффективный коэффициент диффузии ионов  $K^+$  равен  $10^{-10} m^2 s^{-1}$ ,  $HPO_4^{2-}$  —  $10^{-12} m^2 s^{-1}$ , т. е. на один или три порядка меньше, чем коэффициент диффузии этих элементов измеренный в воде. Размолотый цеолит-лигнит при внесении в почву снижает величины эффективного коэффициента диффузии.

Процесс переноса ионов в песчаных почвах изучили при различной влажности почв и при различных температурах. На основе энергии активизации процесса переноса, определили энергию взаимодействия между песчаными почвами и ионами  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$ . Доказали, что в изученных песчаных почвах ионы  $K^+$  связываются физическими силами, ионы  $HPO_4^{2-}$  — силами хемосорбции. В кислых песчаных почвах ионы  $HPO_4^{2-}$  связываются прочнее, чем в карбонатных песках. Самую прочную связь ионов наблюдали в размолотом цеолит-лигните. Взаимосвязь между песчаными почвами и размолотым цеолит-лигнитом изучили на снимках сделанных под электронным микроскопом. Коллоидные частички суспензии цеолит-лигнита адсорбируются на поверхности песчаных частиц, окружают их, песчинки присоединяются друг к другу, образуя целостную структуру.

Суспензия цеолит-лигнита активно влияет на перенос веществ в песчаных почвах, благоприятно сказываясь на водном режиме, содержании питательных веществ и микроэлементов.

Табл. 1. Свойства изученных карбонатных (А) и кислых (В) песчаных почв. (1) Образцы почвы: А) Карбонатный песок. В) Кислый песок. (2) Гидролитическая кислотность. (3) Связность по Арань. (4) Обменные катионы. (5) Механические фракции, %.

Табл. 2. Состав размолотого цеолит-лигнита (в пересчете на сухую навеску). (1) Содержание золы, %.

Табл. 3. Эффективный коэффициент диффузии для ионов  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$  на почвах с различной влажностью, при температуре 25 °C. (1) Образец почвы: А) Карбонатный песок. В) Кислый песок. (2) Влажность в %. (3) Коэффициент диффузии.

Табл. 4. Эффективные коэффициент диффузии, характерные для переноса ионов  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$  в размоле цеолит-лигнита с различной влажностью, при температуре 25°C. (1) Влажность, %. (2) Эффективные коэффициенты диффузии.

Табл. 5. Энергия десорбции ионов  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$  в карбонатном и кислом песках, а также в размоле цеолит-лигнита. (1) Изученный материал: А) Карбонатный песок. В) Кислый песок. С) Размол цеолит-лигнита. (2) Прибавленный размолотый цеолит-лигнит, %. (3) Влажность, %. (4) Энергия десорбции.

Рис. 1. Снимки основного материала, сделанные под электронным микроскопом. а) Песчинки. б) Размол цеолит-лигнита. с) Карбонатный песок + 10% размола цеолит-лигнита.

Рис. 2. Схема прибора для проведения радио-абсорбции.  $M_1$  и  $M_2$  сцинтиляционные измерители. S: образец.

Рис. 3. Эффективные коэффициенты диффузии ионов  $K^+$  в карбонатном песке (А) и кислом песке (В), содержащих различное количество размолотого цеолит-лигнита, при влажности 20% и температуре 25°C. По вертикальной оси: Эффективные коэффициенты диффузии ( $10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ). По горизонтальной оси: Суспензия цеолит-лигнита (в весовых %).

Рис. 4. Эффективные коэффициенты диффузии ионов  $HPO_4^{2-}$  в карбонатном песке (А) и кислом песке (В), содержащих различное количество размолотого цеолит-лигнита, при влажности 20% и температуре 25°C. Обозначения смотри на рисунке 3.

Рис. 5. Снимки сделанные под электронным микроскопом из карбонатных (а, б, с) и кислых (а', б', с') песков, содержащих различное количество размолотого цеолит-лигнита. а и а' — контроль. б и б' песчаная почва + 3% цеолит-лигнита. с и с' песчаная почва + 10% цеолит-лигнита.

Рис. 6. Энергия активности характерная для переноса ионов  $K^+$  и  $HPO_4^{2-}$  на карбонатном (А) и кислом (В) песках при различных влажностях. Влажность: 1 = 20%. 2 = 35%. а) контроль. б) песчаная почва + 3% цеолит-лигнита. с) песчаная почва + 10% цеолит-лигнита. По вертикальной оси: Энергия активности (к. дж. моль<sup>-1</sup>).