

Foszfor izotópcseré kinetikája talajokon

OSZTOICS ANDRÁSÉ és VARRÓ TIBOR

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest és Kossuth Lajos Tudományegyetem
Kémiai Intézet, Kolloidkémiai Részleg, Debrecen

A talajt vízben szuszpendálva, a talaj P-tartalmának egy része oldatba megy és bizonyos idő után dinamikus egyensúly alakul ki a talaj felületén, valamint az oldatban levő foszfátionok között. Ha egy ilyen vizes talajszuszpenzióhoz vízoldható radioaktív foszfátot adunk, akkor ennek fajlagos aktivitását a talajoldat foszfátionjai csökkentik. A jelzett ionok a talajoldat és szilárd fázis között lejátszódó kicserélődési folyamatokban is részt vesznek,



s eközben fajlagos radioaktivitásuk tovább csökken. Míg a ^{32}P oldatokban végbemenő izotóphígítása általában nagyon gyors folyamat, a talaj felületén és az oldatfázis között lejátszódó izotópcseré időben elhúzódó reakció. Egyensúlyban a két izotóp aránya a szilárd fázis felületén és az oldatban egyenlő:

$$\frac{^{32}\text{P}_{\text{felület}}}{\text{P}_{\text{felület}}} = \frac{^{32}\text{P}_{\text{oldat}}}{\text{P}_{\text{oldat}}} \quad (2)$$

Ez az ún. Paneth elv, melyet MC AULIFFE és munkatársai (1947) alkalmaztak először a talaj P-tartalmának vizsgálatára. Számos szerző szerint a talaj összes P-tartalmának az a része, amely könnyen kicserélhető izotóposan, a növények számára felvehető foszfort reprezentálhatja a talajban.

A talaj izotóposan kicserélhető P-tartalma a talaj különböző P-vegyületeiből származik. Már WAHL és BONNER 1951-ben (cit.: MATTINGLY, 1957), később MATTINGLY és TALIBUDEEN (1960) megemlítik, hogy a szerves foszfor (nukleotid- és fitát foszfor) izotópcseréjének sebessége összehasonlíthatatlanul lassúbb, mint a szervesetlen P-vegyületeké. Hasonló eredményre jutott LAMM (1962) is, aki Ca-fitát esetében csak egészen csekély mennyiségű izotóposan kicserélhető foszfort tudott kimutatni. A talaj P-tartalmának izotópcseréjében így döntően a talaj különböző szervesetlen P-vegyületei vesznek részt, különböző csereképeséggel.

MATTINGLY és TALIBUDEEN (1960) megjegyzi, hogy megközelítő számítások szerint átlagban minimum 60 nap szükséges a szervesetlen P-vegyületek teljes cseréjének egyensúlyához. A gyorsan cserélődő foszfor mérésére AMER (1962) 30 percet, míg a kutatók többsége 18—20—24 órát javasol. Egyes kutatók (RUSSEL és munkatársai, 1954; SEATZ, 1954; GUNNARSON és FREDRIKSSON, 1952; DALAL és HALLSWORTH, 1977) a ^{32}P -cseréjét 48 óráig, sőt 7—12—14 napig is követik. MATTINGLY és TALIBUDEEN

(1960) szintén 20 órát javasolt a gyorsan cserélődő foszfor (E_{20}) mérésére és 170 órát a teljes izotóposan kicserélhető P-tartalom mérésére (E_{170}). A talaj P-tartalmának jellemzésére két féle empirikus konstanszt vezettek be: $\frac{E_{20}}{E_{170}}$ és $\frac{E_{170}}{P_t}$, ahol a P_t a talaj perklórsavas módszerrel meghatározott összes P-készlete. LARSEN és WIDDOWSON (1971) a 24 és 500 óra alatt kicserélődött P-tartalom arányával követik nyomon a talajhoz adott foszfor öregedését. Az empirikus konstanszokat a rutin munkában megfelelőnek tartják, de a kutatók véleménye szerint azok kevésbé pontosak, mint ha a teljes sebességi analízis alapján történne a jellemzés.

Számos kutató megkísérelte, hogy a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmát különböző frakciókba sorolja az izotópcseré kinetikai vizsgálata alapján. A cserefolyamat időbeli lefutását különböző modellekkel írják le.

MC AULIFFE és munkatársai (1947), TALIBUDEEN (1957, 1958), SEATZ (1954), RUSSEL és munkatársai (1954) azt találták, hogy a kicserélődés két különböző folyamat eredménye. A gyors folyamatban a $^{32}\text{P}_{\text{felület}} : ^{32}\text{P}_{\text{oldat}}$ arány az idő logaritmusával, a lassú folyamatban pedig magával az idővel lineárisan változik. Általában a gyorsan cserélődő P-tartalmat azonosítják a külső felületeken levő foszforral, a lassan cserélődő részt pedig a mikropórusok belső felületén levő foszforral, amely nincs közvetlen kapcsolatban az oldattal (ABEDI és TALIBUDEEN, 1974).

ATKINSON és munkatársai (1970) azt találták, hogy az Elovich egyenlet módosított formája — az egyenlet szerint a felület és az oldat között a ^{32}P megoszlásának a viszonya az idő logaritmusával lineárisan változik — megfelelően leírja a goethit felülete és az oldatfázis között végbemenő ^{32}P -izotópcseré folyamat kinetikáját. Gibbsiten azonban csak akkor volt alkalmazható az összefüggés, ha korrekcióba vették az igen lassú részfolyamatot is (KYLE et al., 1975). Ennek a részfolyamatnak az aránya azonban változik az oldat pH-jával. PROBERT és LARSEN (1972) ezt az egyenletet nem találta alkalmasnak a talaj ^{32}P -cseréjének leírására.

BUSETTI és munkatársai (1977) hidroxilapatiton, amorf alumínium-foszfáton és foszfáttal kezelt Al-oxidon, PROBERT és LARSEN (1972) pedig a talajokon végbemenő ^{32}P -csere kinetikájának leírására alkalmazták az Edgington egyenletet:

$$\frac{100-x}{100} = \left[\frac{t+\gamma}{\gamma} \right]^{-b} \quad (3)$$

ahol $100-x$ a nyomjelző izotóp oldatban maradt része t idő elteltével, b és γ pedig állandók.

A fenti kutatók eredményei azt mutatták, hogy a (3) egyenlettel megegyező pontossággal írja le a ^{32}P -csere kinetikáját a vizsgált anyagokon a csatolt elsőrendű folyamatok kinetikai egyenlete is (IMRE, 1939):

$$1-F = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t) \quad (4)$$

az egyenletben

$$F = \frac{x}{x_e}$$

és

$$x = \left(1 - \frac{J}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

ahol:

 J_0 : $t=0$ időpontban az oldat β -sugárzásának intenzitása; J : t időpontban az oldat β -sugárzásának intenzitása; x : a t idő alatt megkötött radioaktív anyagmennyiség százalékos értéke; x_c : az egyensúlyi állapotban megkötött radioaktív anyagmennyiség százalékos értéke; A_i : a preexponenciális állandók $\sum_{i=1}^n A_i = 1$; k_i : a ^{32}P -csere sebességi állandói.

A (4) egyenletet a legrégebben és a leggyakrabban alkalmazzák a di- és trikalcium-foszfáton, a hidroxilapatiton, valamint különböző tulajdonságú talajokon lejátszódó ^{32}P -izotópcsere folyamatának leírására (AMER et al., 1955; SEATZ, 1954; MOLNÁR et al., 1957; ARAMBARRI és TALIBUDEEN, 1959; ULRICH et al., 1962; FOKIN, 1969; KUKURA et al., 1973).

Vizsgálataink célja az volt, hogy kinetikai mérésekkel hozzájáruljunk a talajokon lejátszódó cserefolyamatok mechanizmusának jobb megismeréséhez, mivel a cserefolyamatok mechanizmusának ismerete vezethet el bennünket a növény által könnyen felvehető, a talaj felületi rétegében kötött foszfor pontosabb meghatározásához.

Vizsgálati anyag és módszer

A vizsgálatainkhoz felhasznált talajminták az MTA TAKI I. számú talajbankjából származnak:

1. Réti talaj (Hajdúböszörmény);
2. Agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály);
3. Csernozjom talaj (Orosháza);
4. Karbonátos homoktalaj (Órbottyán).

Jellemző adataik az 1. táblázatban láthatók.

Vizgáltuk a talaj tömegének, P-tartalmának és típusának (mechanikai összetételének) hatását az izotópcsere egyes részfolyamataira.

A P-tartalom hatásának vizsgálatához a karbonátos homoktalajhoz grammonként 0; 40; 80; 160; 320 μgP -tartalmú KH_2PO_4 vizes oldatát adtuk, és másfél évig szobahőmérsékleten érleltük. Az oldatok térfogatát úgy választottuk meg, hogy az a talaj szántóföldi vízkapacitása 60%-ának feleljen meg, és ezt a nedvességtartalmat az érlelés alatt biztosítottuk.

A talajokon ^{32}P radioaktív izotópot tartalmazó vizes oldatot áramoltattunk keresztül és mértük az oldat β -sugárzásának intenzitását az idő függvényében. Az alkalmazott mérési elrendezés sematikus képét az 1. ábra mutatja.

Az izotópcsere vizsgálatokat — az izotópeloszlástól eltekintve — egyensúlyi rendszerben végeztük. Az egyensúlyt a következő módon értük el: szorpciós

1.

A vizsgált talajok fontosabb

(1) A talaj típusa és a mintavétel helye	pH		CaCO ₃ %	(2) y ₁	(3) Humusz %	(4) K _A	(5) T-érték me/100 g	(6) V %
	H ₂ O	KCl						
a) Réti talaj (Hajdúböszörmény)	6,6	5,8	—	6,6	6,4	58	56,1	98,5
b) Agyagbemosódásos barna erdőtálataj (Ragály)	4,3	3,4	—	31,7	3,4	45	26,2	32,3
c) Csernozjom talaj (Orosháza)	7,6	7,1	1,8	—	3,5	44	38,5	100,0
d) Karbonátos homoktalaj (Órbottyán)	7,7	7,6	3,3	—	1,0	27	11,0	100,0

vizsgálatokkal megállapítottuk minden egyes talajnál azt a P-oldat koncentrációt, amely alkalmazása esetén a talajból nem oldódik ki, és nem is kötődik meg a foszfor a talajon, tehát $\Delta P = 0$. A kinetikai vizsgálatoknál az átfolyásos rendszerben fellépő áramoltatási problémák miatt a P-tartalom hatásának vizsgálatánál 1 : 10, a különböző talajtípusok vizsgálatánál 1 : 50 talaj : oldat arányt alkalmaztunk.

A megfelelő térfogatú vízhez minden egyes alkalommal az egyensúlyi P-koncentrációnak megfelelő mennyiségű foszfort adtunk KH_2PO_4 formájában, majd a megadott mennyiségű talajjal 24 órán át intenzíven kevertettük, szűrtük. Ezt a szűrletet alkalmaztuk a ^{32}P izotópcsere vizsgálatánál. Az előkészített 100 cm³ szűrletet 250 cm³-es főzőpohárba mértük. Az oldatot Tygon típusú műanyag csövön Masterflex szivattyú segítségével áramoltattuk a rendszeren keresztül. A folyadékáramlás sebessége minden vizsgálatnál 600 cm³/min volt. Az oldatban a teljes keveredést egy mágneses keverő biztosította (1. ábra).

A mérés menete:

— 100 cm³ szűrletet ^{32}P -vel jeleztünk és 20–30 perces előkevertetés után 0,1 cm³ mintát vettünk több ismétlésben az oldat aktivitásának mérésére. Ezután az aktív folyadékot 30 percig áramoltattuk át a szivattyú segítségével a rendszeren és 5 perccenként mintát vettünk. Így adatokat kaptunk arra, hogy rendszerünk — talaj nélkül — a ^{32}P -t megköti-e. Az oldat β -sugárzásának intenzitása 30 perc után már nem változott, ezt fogadtuk el a $t = 0$ időpontban mért J_0 -értéknek ((5) összefüggés).

— Az oldatot kinyomattuk a szűrőből, leállítottuk a szivattyút és a mágneses keverőt, lecsavartuk a szűrő tetejét, a szűrőbe helyeztük a talajt (melyet előzőleg pár csepp szűrlettel megnedvesítettünk), a szűrő tetejének visszacsavarása után újra megindítottuk az áramlást és kevertetést. Az oldat β -sugárzásának méréséhez 15 másodperccenként vettünk mintát.

— 2 perc után a mérés időpontjait megváltoztattuk és 5 percig félperccenként, majd 20 percig perccenként vettünk mintát.

— Később csak 2, 10, majd 20 perccenként végeztünk méréseket. A cserefolyamatot minden esetben 180–200 percig követtük nyomon.

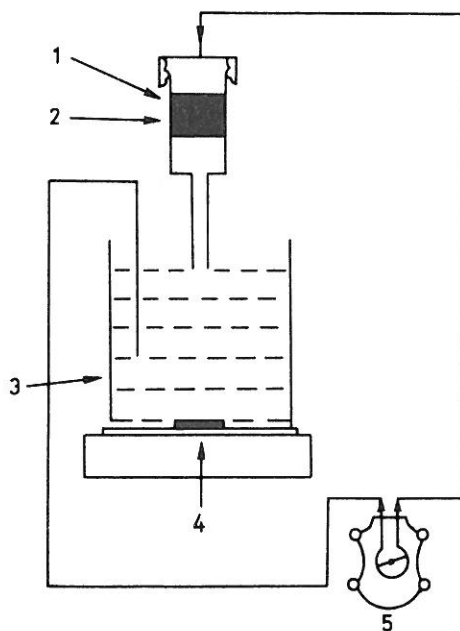
táblázat

fizikai és kémiai jellemzői

(7) AL-oldható		(8) Mechanikai összetétel (szemcseátmérő, mm)							(9) hy
P ₂ O ₅	K ₂ O	> 0,25	0,25 – 0,05	0,05 – 0,02	0,02 – 0,01	0,01 – 0,05	0,005 – 0,002	< 0,002	
ppm		%							
48	174	–	3,6	19,3	18,5	10,1	12,1	36,4	5,4
20	130	8,1	12,5	15,7	13,3	12,5	10,5	27,4	3,2
109	265	0,8	22,6	16,9	15,3	7,3	10,1	27,0	3,3
62	70	14,9	58,1	8,9	4,0	1,6	1,6	10,9	0,8

A kivett mintákat levegőn szárazra pároltuk, és β -szcintillációs kristállyal mértük a β -sugárzás intenzitását (J). A méréseket szobahőmérsékleten, 2 ismétlésben végeztük.

Az irodalom alapján egyértelmű, hogy a talajokon végbemenő ^{32}P -csere kinetikáját kielégítő pontossággal leírja az exponenciális tagok lineáris kombiná-



1. ábra

A vizsgálati rendszer sematikus képe. 1. Teflon szűrőberendezés. 2. Talaj. 3. Termosztált edény. 4. Mágneses keverő. 5. Szivattyú

ciójából előállított egyenlet. Munkánkban ezért a talajokon végbemenő ^{32}P -csere időbeli lefutásának leírására az Imre-féle összefüggést alkalmaztuk:

$$1 - F = A_1 \exp \cdot (-k_1 t) + A_2 \exp \cdot (-k_2 t) + A_3 \exp \cdot (-k_3 t), \quad (6)$$

melyet IMRE és munkatársai a telített oldatukkal egyensúlyban levő kristályos szilárd testeken lejátszódó cserefolyamatok leírására alkalmaztak.

Az egyenletben

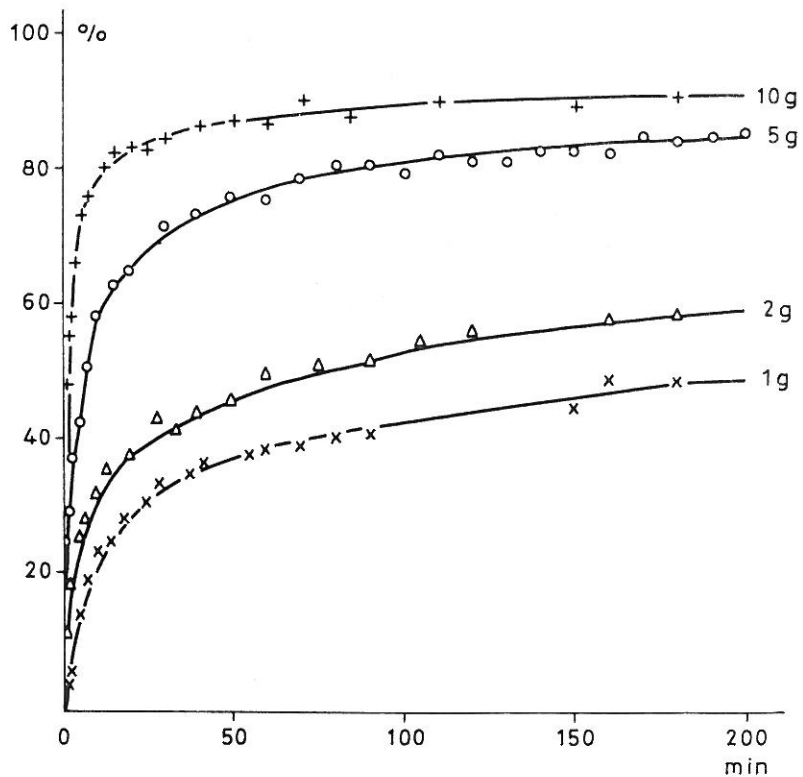
$k_1; k_2; k_3$: az egymás mellett, ill. egymás után lejátszódó folyamatok sebességi állandói;

$A_1; A_2; A_3$: állandók, melyek azt jelzik, hogy az egyes folyamatok milyen részarányban vesznek részt a cserefolyamatban; és

$A_1 + A_2 + A_3 = 1$.

Eredmények értékelése

Az oldatból a különböző időpontokban (0–200 perc) vett minták β -sugárzásának intenzitásából ($J_0; J$) az (5) egyenlet alapján kiszámítottuk a talajokon a ^{32}P kicserélődési százalékát.

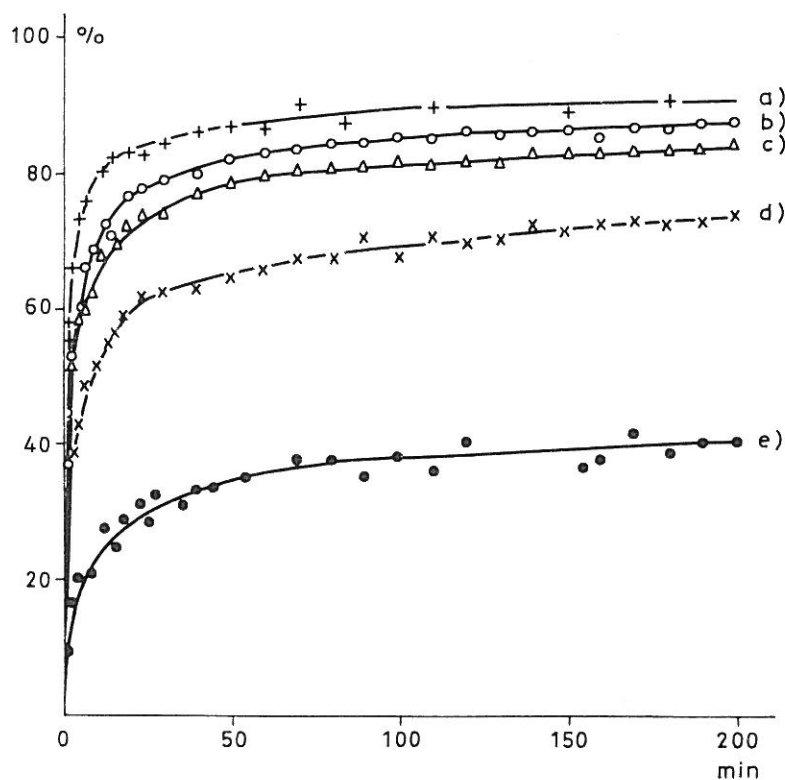


2. ábra

Az órbottyáni karbonátos homoktalajon kicserélt ^{32}P százalékos értéke az idő függvényében, különböző talajtömegeknél. (Az oldat térfogata 100 cm^3)

A 2. ábrán az örbottyáni karbonátos homoktalajon kicserélt ^{32}P százalékos értékét közöljük az idő függvényében, különböző talajtömeg esetén.

A kicserélt ^{32}P százalékos értékei az idő függvényében, a különböző P-adaggal érlelt örbottyáni karbonátos homoktalajnál, a 3. ábrán láthatók.



3. ábra

A kicserélt ^{32}P százalékos értéke az idő függvényében a különböző P-adaggal érlelt örbottyáni karbonátos homoktalajon. (A talaj tömege 10 g, az oldat térfogata 100 cm^3)

A talaj érlelésénél alkalmazott P-adag: a) 0; b) 40; c) 80; d) 160; e) $320\ \mu\text{g P/g}$ talaj

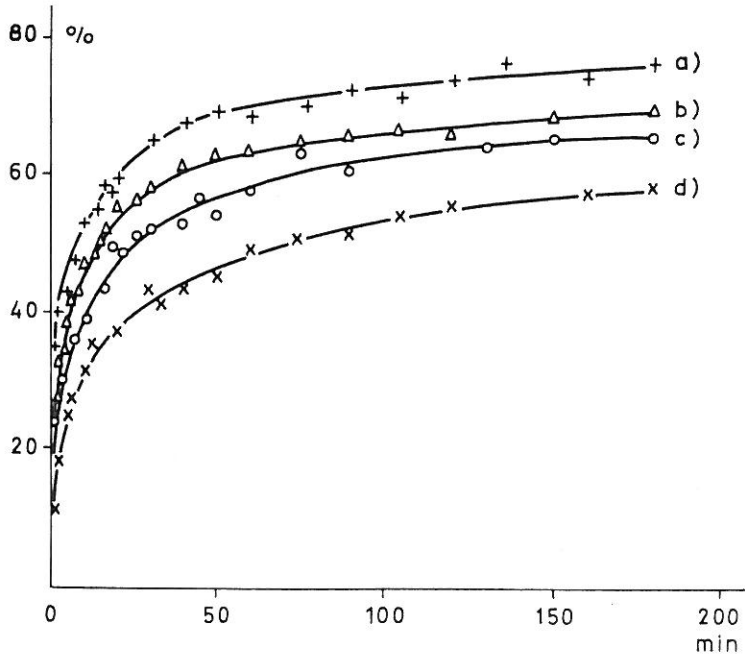
A különböző típusú talajokon a kicserélt ^{32}P százalékos értékét az idő függvényében a 4. ábra mutatja.

Fenti vizsgálataink azt mutatják, hogy a ^{32}P -cseréje a talaj-egyensúlyi oldat rendszerben nem tekinthető egyszerű izotópcseré reakciónak. ZIMENS (cit.: NAGY et al., 1971) szerint az ilyen jellegű görbéket különböző elsőrendű reakciók eredményezik és grafikus analízissel a részfolyamatok elkülöníthetők.

Az eredmények grafikus kiértékeléséhez a (6) egyenlet alapján a $\lg(1-F)$ -et az idő függvényében ábrázoltuk, s a részfolyamatokat grafikus úton különítettük el, az 5. (A, B, C) ábrán bemutatott módon. A mérési eredmények grafikus kiértékelését számítógépprogrammal pontosítottuk. A grafikus felbontás eredményei azt mutatják,

hogy az izotópcseré úgy tekinthető, mint három kinetikusan elsőrendű reakció összege. A három folyamat egyszerre indul és egymás mellett játszódik le.

Az izotópcseré mechanizmusánál Nernst és Imre nyomán több egymást követő lépést kell megkülönböztetnünk (IMRE, 1939):



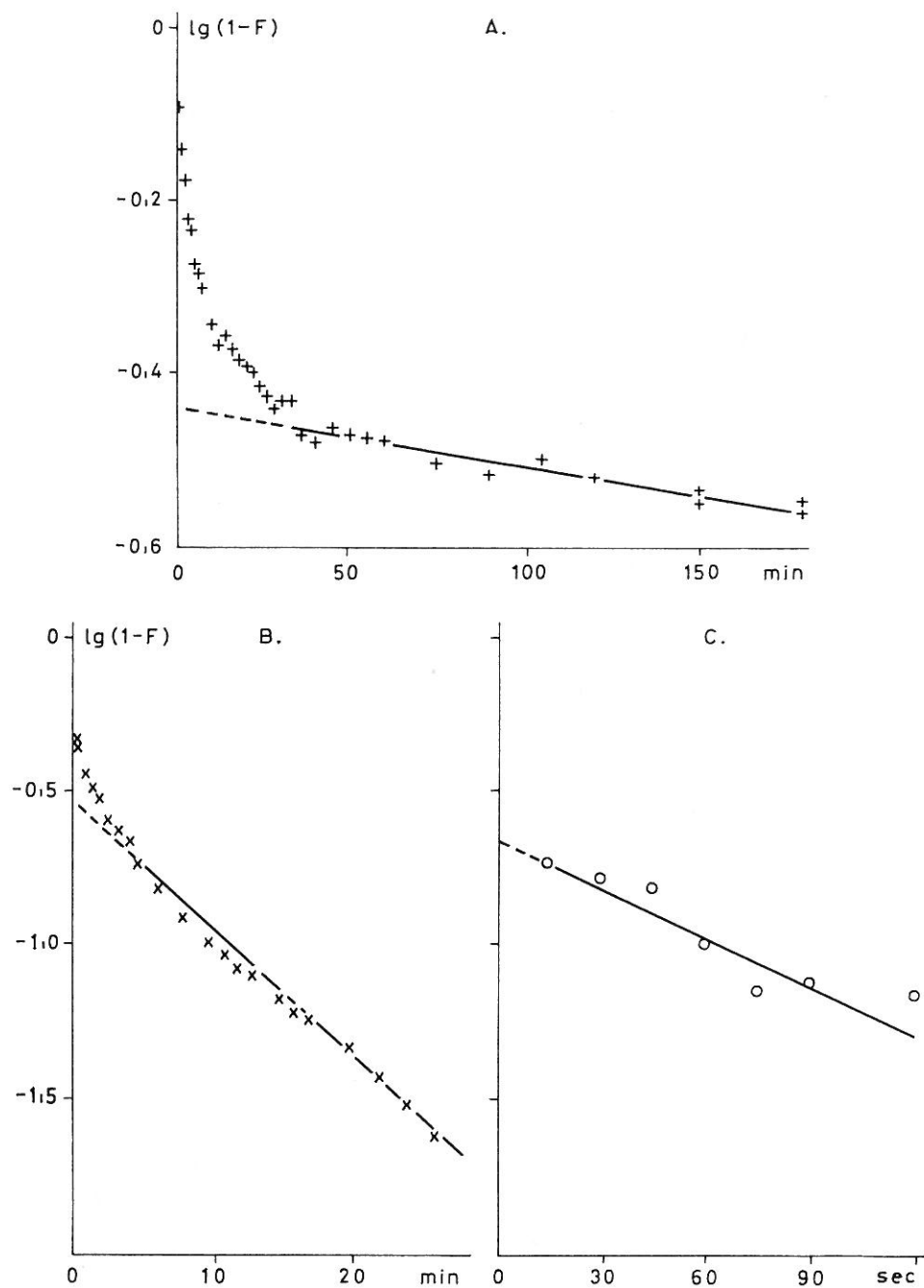
4. ábra

A kicserélt ^{32}P értéke százalékban az idő függvényében a különböző talajoknál: a) agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály); b) csernozjom talaj (Orosháza); c) réti talaj (Hajdúböszörmény); d) karbonátos homoktalaj (Órbottyán). (A talaj tömege 2 g, az oldat térfogata 100 cm^3)

- anyagtranszport a folyadékfázis fő tömegében;
- diffúzió az adhéziós rétegben az oldatból a felületre;
- szolvatált adszorpció;
- deszolvatált adszorpció;
- a tényleges cserefolyamat;
- a lecsereált ionok diffúziója a Nernst-rétegen át a felületről az oldatba;
- transzportfolyamat a szilárd fázisban.

A folyadékfázis belsejében végbemenő transzportfolyamattal rendszerint nem kell számolni, mert a folyadék intenzív keverésével, áramoltatással homogén koncentrációeloszlást biztosíthatunk, és így a diffúziós utat a felületen kötött Nernst-féle réteg vastagságára csökkenthetjük. Ezzel a 10^{-5} – 10^{-6} m nagyságrendű réteggel azonban mindig számolni kell.

A heterogén folyamatoknál általában a kémiai kölcsönhatás csak akkor válik sebességmeghatározóvá, ha nagy energiát igényel, ellenkező esetben, így a ^{32}P -



5. ábra

A ^{32}P kicserélődésének időbeli lefutása az orosházi csernozjom talajon. (A talaj tömege 2 g, az oldat térfogata 100 cm^3). A. A harmadik folyamat grafikus elkülönítése az Imre-féle (6) egyenlet alapján. B. A második részfolyamat elkülönítése. C. Az első részfolyamat időbeli lefutása

cseréjénél is, az előzőekben felsorolt további folyamatok lehetnek a sebességmeghatározó lépések.

Tiszta filmdiffúzióra Fick I. törvényét alkalmazhatjuk (feltételezve, hogy a felületen $t=0$ időpontban a radioaktív anyag koncentrációja nulla). Ebben az esetben az oldat indikátorkoncentrációjának (c) változását az alábbi egyenlet adja meg:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot F}{\Delta l \cdot V} \cdot c \quad (7)$$

ahol:

- t : a reakcióidő;
- D : a diffúziós együttható;
- V : oldattérfogat;
- F : a talajszemcsék felülete;
- Δl : az adhéziós Nernst-féle folyadékréteg vastagsága.

Mivel a fenti egyenlet integrál alakja az elsőrendű reakciók egyenletével azonos, így

$$\frac{D \cdot F}{\Delta l \cdot V} = k_1 \quad (8)$$

Mérési eredményeinkből — a 2. táblázat alapján — látható, hogy az első folyamat sebességi állandója (k_1), mely $10^{-2} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű, a várakozásnak megfelelően nagymértékben függ a talaj tömegétől; azonos tömegű, de különböző tulajdonságú talajoknál a talaj mechanikai összetételének függvénye. A k_1 -értékét a talaj P-tartalma csak kismértékben befolyásolta (3. táblázat).

Az első részfolyamat A_1 állandója — amelyik kifejezi, hogy a részfolyamat milyen arányban vesz részt a teljes izotópcserében — a P-tartalom növelésével

2. táblázat

A talaj típusának és tömegének hatása a ^{32}P -csere kinetikai paramétereire és részfolyamatainak felezési idejére (az oldat térfogata 100 cm^3)

(1) A talaj típusa és a mintavétel helye	(2) A talaj tömege, g	(3) Kinetikai paraméterek						(4) A részfolyamatok felezési ideje		
		A_1	A_2	A_3	k_1 10^{-2}s^{-1}	k_2 10^{-3}s^{-1}	k_3 10^{-5}s^{-1}	1. s	2. min	3. h
a) Réti talaj (Hajdúböszörmény)	2	0,23	0,32	0,45	2,4	1,2	2,9	28,9	9,6	6,6
b) Agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály)	2	0,38	0,34	0,35	2,5	1,5	4,0	27,7	7,7	4,8
c) Csernozjom talaj (Orosháza)	2	0,22	0,32	0,38	1,1	1,7	2,5	63,0	6,8	7,7
d) Karbonátos homoktalaj (Órbottyán)	1	0,08	0,25	0,65	0,5	0,8	1,8	138,6	14,4	10,7
	2	0,19	0,29	0,52	0,7	1,0	2,4	99,0	11,6	8,0
	5	0,21	0,45	0,29	1,2	1,6	5,6	57,8	7,2	3,4
	10	0,59	0,25	0,16	2,0	2,3	5,5	34,7	5,0	3,5

3. táblázat

A foszfortartalom hatása a ^{32}P -csere kinetikai paramétereire, valamint részfolyamatainak felezési idejére az örbottyáni karbonátos homoktalajon (a talaj tömege 10 g, az oldat térfogata 100 cm^3)

(1) A talaj érlelésénél alkalmazott P-adag ($\mu\text{g P/g talaj}$)	(2) Kinetikai paraméterek						(3) A részfolyamatok felezési ideje		
	A_1	A_2	A_3	k_1 10^{-2}s^{-1}	k_2 10^{-3}s^{-1}	k_3 10^{-5}s^{-1}	1. s	2. min	3. h
0	0,59	0,25	0,16	2,0	2,3	5,5	34,7	5,0	3,5
40	0,45	0,30	0,20	1,5	1,5	4,0	46,2	7,7	4,8
80	0,41	0,30	0,24	1,3	1,4	3,2	53,3	8,3	6,0
160	0,24	0,31	0,39	2,1	1,6	3,5	33,0	7,2	5,5
320	0,11	0,19	0,67	1,4	0,9	0,8	49,5	12,8	24,1

nagymértékben csökken (3. táblázat), a talaj tömegének növelésével pedig nő (2. táblázat).

A fentiek alapján feltételezhető, hogy a ^{32}P -csere esetén is a Nernst-féle adhéziós hártván át történő diffúzió határozza meg az első folyamat sebességi állandóit. Pl.: 1 g örbottyáni homoktalajnál, 100 cm^3 oldattérfogatnál, $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on; $\Delta l = 10^{-5}\text{ m}$ vastagságot feltételezve, $r = 2 \cdot 10^{-4}\text{ m}$ átlagos sugárral és, $D = 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ értékkel számolva

$$k_1 = \frac{10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{10^{-5} \cdot 10^{-4}} \approx 5 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1} \quad (9)$$

a k_1 -re közelítőleg $10^{-2} - 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ nagyságrendű értéket kaptunk, ami igazolta korábbi feltevésünket. E szerint az első részfolyamat gyors felületi megkötődés (szolvatált adszorpció), amelynek sebességét a Nernst-féle adhéziós rétegben végbemenő diffúzió határozza meg.

A többi határfelületi fizikai-kémiai folyamatot (a deszolvatált adszorpciót, a tényleges cserefolyamatot és a deszorbeált ionok diffúzióját a Nernst rétegen át az oldatba) nem lehet egyértelműen különválasztani. A deszolvatáció energiaigénye és az izotópcseré termikus volta miatt ezeket a részfolyamatokat feltétlenül számításba kell venni, mivel ezek határozzák meg a második folyamat sebességét.

A 2. és 3. táblázatból kitűnik, hogy ennek a részfolyamatnak a k_2 sebességi együtthatója egy nagyságrenddel kisebb k_1 -nél, azt a talaj tömege és P-tartalma hasonlóan befolyásolja, mint k_1 -értékét. Az A_2 0,2–0,4 között változik; a vizsgálati körülmények és az A_2 -értéke között egyértelmű korreláció nem mutatható ki.

Az elmondottak alapján feltételezhetjük, hogy a második folyamat a felületen lejátszódó izotópcseré. A folyamat sebességét a Nernst-féle adhéziós hártván át történő diffúzió, valamint a deszolvatálás és az ioncsere együttes energiaigénye határozza meg.

A szilárd fázisban történő izotópcserélődés, ionkristályos anyagok esetén (pl. dikalcium-foszfát) öndiffúzióval és rekrisztallizációval megy végbe. Talajok esetén azonban nem valószínű, hogy a harmadik folyamat öndiffúzió vagy rekrisztallizáció

lenne. A vizsgált talaj P-tartalmának növelésével a k_3 nagymértékben csökken, az A_3 -értéke pedig nő. A talaj tömegének növelésével viszont az A_3 -értéke csökken. Valószínű, hogy ez a folyamat a talajrészecskéket alkotó aggregátumok felületén lejátszódó diffúzió, melynek sebességi állandóját jó közelítéssel a következő összefüggéssel adhatjuk meg:

$$k_3 = \frac{\bar{D} \cdot \pi^2}{r^2} \quad (10)$$

ahol:

\bar{D} : a diffúziós együttható a talaj makro- és mezopórusaiban;

r : a talajszemcse sugara.

Hosszú ideig tartó vizsgálataink (9–10 nap) jelezték, hogy még egy lassúbb, negyedik folyamat is elkülöníthető, amelyiknek a sebességi együtthatója 10^{-6} s^{-1} nagyságrendű. Ez feltételezésünk szerint, a mikropórusokban végbemenő diffúzióra vezethető vissza.

Eredményeinkből látható, hogy a ^{32}P -csere időbeli lefutásának vizsgálatánál a talaj külső felületén végbemenő folyamatok sebességi állandói nagyságrendekkel nagyobbak a talaj makro- és mezopórusaiban végbemenő mozgásra jellemző sebességi állandóknál.

Elsőrendű reakcióknál a k sebességi együttható és az ún. felezési idő ($T_{1/2}$) között a következő egyszerű összefüggés áll fenn (ERDEY-GRÚZ és SCHAY, 1964):

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (11)$$

Egy folyamat teljes reakcióideje $\sim 10 \cdot T_{1/2}$. Ezek alapján lehetőség van az egyes részfolyamatok időbeni elválasztására. A vizsgált talajoknál az egyes részfolyamatok felezési idejét ($T_{1/2}$) a 2. és 3. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a vizsgálati körülményektől és a talaj tulajdonságától függően

az első folyamat felezési ideje: 30–140 s
 a második folyamat felezési ideje: 5–14 min
 a harmadik folyamat felezési ideje: 3–24 h

között változik.

AMER és munkatársai (1955), SEATZ (1954), ARAMBARRI és TALIBUDEEN (1959) a talajok ^{32}P izotópcseréjénél az összetett eredő sebességi görbe grafikus elemzése alapján, a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmát szintén három frakcióra osztották fel. ARAMBARRI és TALIBUDEEN (1959) nem karbonátos, ill. kis karbonáttartalmú talajokon végzett vizsgálatai szerint a gyors, közepes és lassú ^{32}P cserefolyamatok felezési ideje: 0,3–1,6; 1,8–8,6 és 25–46 h. Bizonyos esetekben egy azonnal kicserélődő komponens is megfigyeltek.

ULRICH és munkatársai (1962) négy elsőrendű részfolyamatot különítettek el dikalcium-foszfát, mesterségesen előállított hidroxilapatit és talajok ^{32}P izotópcseréjét tanulmányozva. A kapott felezési idők, hidroxilapatit és talajok esetén; 8,4–52 s; 3,5–23 min; 1,1–2,3 és 12–29 h. Szerintük az első három folyamat felületi reakció, s a sebességi állandókat a foszfátkristályokhoz tapadt adhéziós filmrétegben lejátszódó diffúzió és a kristályfelület különböző térbeli helyzetű PO_4 -tetraéderein végbemenő

ioncsere határozza meg. A negyedik folyamat k_4 sebességi állandója pedig — véleményük szerint — a szemcsehatár-diffúziót vagy az újrakristályosodást jelenti.

KUKURA és munkatársai (1973) jól kristályosodott, öregített hidroxilapatiton lassú izotópcserét nem tapasztaltak, s már 2000 percnél elérték az izotópegyensúlyt. A különböző cseresebességeket annak tulajdonították, hogy az eltérő helyzetű felületi foszfátcsoportok különböző aktivációs energiával rendelkeznek a csere szempontjából.

Hazánkban MOLNÁR, MÁTÉ és KENDE (1957) vizsgálták a ^{32}P izotópcseré kinetikáját réti talajon. Azt találták, hogy a talaj ^{32}P -felvétele az általuk vizsgált időintervallumban három kinetikusan elsőrendű folyamat eredménye. Feltételezésük szerint az első folyamat ($T_{1/2} = 24,7$ s) az oldatban levő foszfácionok és a felület egyéb ionjai, elsősorban a hidroxilionok közötti ioncserének felel meg. A második folyamat ($T_{1/2} = 6,7$ min) az oldat- és a szilárd fázis foszfátjai közötti izotópcserét reprezentálja. A harmadik folyamat ($T_{1/2} = 6,1$ h) jellegéről nem tesznek említést.

Mérési eredményeink, az elméleti megfontolások, valamint az irodalmi adatok is alátámasztják, hogy a talajok ^{32}P -cseréje olyan összetett folyamat, melynek első két részfolyamata a felületen játszódik le. A reakcióidő ismeretében az egyes részfolyamatok időszükséglete kiszámítható, így a (2) egyenlet segítségével a Paneth elv alapján lehetőség van a talajok felületén kötött foszfor meghatározására.

Vizsgálataink alapján valószínűsíthető az is, hogy az első két felületi folyamatban résztvevő P-frakció a növény által közvetlenül felvehető, a harmadik folyamat (a talajrészecskék makro- és mezopórusaiban lejátszódó iondiffúzió) pedig a felületi foszfor gyors utánpótlásában vehet részt, így közvetve járulhat hozzá a növény által felvehető foszfor mennyiségéhez.

Az első két felületi folyamat — amelyet a kísérleti feltételek (talaj : oldat arány, talajtulajdonságok, a talaj P-tartalma) erősen befolyásolnak — néhány óra alatt (max. 2–3 óra) teljesen lejátszódik. A harmadik folyamat — amelynek sebességi állandóját döntően a talaj sajátságai (a talajszemcse sugara és a makro- és mezopórusokban végbemenő iontranszport diffúziós együtthatója) határoznak meg — felezési ideje a vizsgált talajoknál 3, 4 és 24 óra között változott.

A növény által felvehető P-mennyiség ^{32}P izotópcseré módszerrel történő meghatározásánál az izotópcseré idejét a talaj sajátságainak megfelelően kell megválasztanunk.

A laboratóriumi sorozatméréseknél, ahol a megfelelő paraméterek (r , \bar{D}) nem ismertek, és az egységesítés döntő szempont, 24 órát javasolunk az izotópcseré idejére.

Összefoglalás

A ^{32}P izotópcseré időbeli lefolyását tanulmányoztuk különböző talaj: oldat arányánál, különböző P-tartalmú és típusú talajokon.

A talajokon lejátszódó ^{32}P izotópcserét a csatolt elsőrendű reakciókra alkalmazott Imre-féle egyenlet alapján értékeltük.

Az általunk vizsgált időintervallumban (200 min) a ^{32}P -cserében három elsőrendű folyamat különíthető el. A három folyamat egyszerre indul, s a három részfolyamat összege a mért kicserélődési folyamat.

Az első folyamat gyors felületi megkötődés (szolvatált adszorpció), melynek sebességét a Nernst-féle adhéziós rétegben végbemenő diffúzió határozza meg. A reakció félideje 30–140 s.

A második folyamat a felületen lejátszódó izotópcseré, melynek sebességét a Nernst-féle adhéziós hártván át történő diffúzió, a deszolvatálás, az ioncsere, valamint a deszorbeált ionok Nernst rétegen át az oldatba történő diffúziójának együttes energiaigénye határozza meg. A második részreakció felezési ideje 5–14 min.

A harmadik folyamat a ^{32}P izotópcseré a makro- és mezopórusokban, melynek sebességét a talajrészecskék belsejében — a talajszemcséket alkotó aggregátumok felületén — lejátszódó diffúzió határozza meg. A részreakció felezési ideje 3–24 h.

Vizsgálataink alapján valószínűsíthető, hogy az első két felületi folyamat teljes egészében hozzájárul a növény által felvehető foszfor mennyiségéhez, a harmadik folyamat a felületi foszfor gyors utánpótlásában játszhat szerepet. A növény által felvehető foszfor mennyiségének ^{32}P izotópcseré módszerrel történő laboratóriumi meghatározásához 24 órás reakcióidőt javasolunk.

Irodalom

- ABEDI, M. J., & TALIBUDEEN, O., 1974. The calcareous soils of Azerbaijan. II. Phosphate status. *J. Soil Sci.* **25**. 373—383.
- AMER, F. et al., 1955. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ^{32}P -equilibration. *Plant and Soil.* **6**. 391—408.
- AMER, F., 1962. Determination of ^{32}P exchangeable phosphorus in soils. In: *Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies.* 43—58. IAEA, Vienna.
- ARAMBARRI, P. & TALIBUDEEN, O., 1959. Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. I. The effect of low concentrations of organic anions. *Plant and Soil.* **11**. 343—354.
- ATKINSON, R. J. et al., 1970. Elovics equation for the kinetics of isotopic exchange reactions at solid-liquid interfaces. *Nature.* **226**. 148—149.
- BUSSETTI, S. G., FERREIRO, E. A. & HELMY, A. K., 1977. Isotopic exchange of phosphate on some phosphatic compounds. *J. Soil Sci.* **28**. 610—622.
- DALAL, R. C. & HALLSWORTH, E. G., 1977. Measurement of isotopic exchangeable soil phosphorus and interrelationship among parameters of quantity, intensity, and capacity factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**. 81—86.
- ERDEY-GRÚZ T. & SCHAY G., 1964. *Elméleti fizikai-kémia.* II. Tankönyvkiadó, Budapest.
- FOKIN, A. D., 1969. Ispolzovanyije izotopnava obmena v pocsvennüh issledovanyijah. *Izvesztyija TSZHA.* **2**. 94—106.

- GUNNARSON, O. & FREDRIKSSON, L., 1952. A method for determining the amount of „plant available” phosphorus in soils by means of ^{32}P . In: Radioisotope Techniques, 1. Proceedings of the Isotope Techniques Conference, Oxford, July 1951. 427—431. HMSO, London.
- IMRE, L., 1939. Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. I. Kolloid Zeitschrift. **87**. 12—21.
- KUKURA, M. et al., 1973. Kinetics of isotope exchange on hydroxyapatite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **37**. 364—366.
- KYLE, J. H., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., 1975. Kinetics of isotopic exchange of phosphate adsorbed on gibbsite. J. Soil Sci. **26**. 32—43.
- LAMM, C. G., 1962. Factors affecting the ratio in the plants of a nutrient derived from the fertilizer and the soil. In: Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies. 343—352. IAEA, Vienna.
- LARSEN, S. & WIDDOWSON, A. E., 1971. Ageing of phosphate added to soil. J. Soil. Sci. **22**. 5—7.
- MATTINGLY, G. E. G., 1957. The use of the isotope ^{32}P in recent work on soil and fertilizer phosphorus. Soils and Fertilizers. **20**. 59—68.
- MATTINGLY, G. E. G. & TALIBUDEEN, O., 1960. Isotopic exchange of phosphates in soil. In: Review of experimental techniques and results at Rothamsted 1952—60. Rep. Rothamst. exp. Sta. 246—265.
- MC AULIFFE, C. D. et al., 1947. Exchange reactions between phosphates and soils; hydroxylic surfaces of soil minerals. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. **12**. 119—123.
- MOLNÁR F., MÁTÉ F. & KENDE I., 1957. A talaj $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ felvételének kinetikájához. Agrokémia és Talajtan. **6**. 211—222.
- NAGY L. GY., TÖRÖK G. & NOSZTICZIUSZ Z., 1971. Az izotópindikáció alapjai. Kézirat. Tankönyvkiadó. Budapest.
- PROBERT, M. E. & LARSEN, S., 1972. The kinetics of heterogeneous isotopic exchange. J. Soil Sci. **23**. 76—81.
- RUSSEL, R. S., RICKSON, J. B. & ADAMS, S. N., 1954. Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. J. Soil Sci. **5**. 85—105.
- SEATZ, L. F., 1954. Phosphate activity measurements in soils. Soil Sci. **77**. 43—52.
- TALIBUDEEN, O., 1957. Isotopically exchangeable phosphorus in soils. II. Factors influencing the estimation of ‘labile’ phosphorus. J. Soil Sci. **8**. 86—96.
- TALIBUDEEN, O., 1958. Isotopically exchangeable phosphorus in soils. III. The fractionation of soil phosphorus. J. Soil Sci. **9**. 120—129.
- ULRICH, B., LIN, H. & KARAPURKAR, H., 1962. Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates, soil solution and plant. In: Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies. 59—74. IAEA, Vienna.

Érkezett: 1986. július 18.

Kinetics of phosphorus isotope exchange in soils

E. OSZTOICS and T. VARRÓ

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and
Colloid Chemistry Section, Chemistry Institute, Kossuth Lajos University, Debrecen (Hungary)

Summary

The course of ^{32}P isotope exchange in time was studied for various soil : solution ratios in various types of soils with different P contents.

The ^{32}P isotope exchange occurring in the various soils was evaluated on the basis of an Imre equation applied to coupled first order reactions:

$$1 - F = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + A_3 \exp(-k_3 t).$$

In the time interval studied (200 min) three first order processes can be differentiated in the ^{32}P exchange. The three processes start simultaneously and the exchange process measured is the sum of the three partial processes.

The first process is rapid surface binding (solvated adsorption), the rate of which is determined by diffusion in the Nernst adhesion layer. The reaction has a half-life of 30 – 140 s.

The second process is isotope exchange on the surface, the rate of which is determined by the joint energy requirement of diffusion through the Nernst adhesion layer, desolvation, ion exchange and the diffusion of the desorbed ions through the Nernst layer into the solution. The half-life of the second part process is 5 – 14 min.

The third process is ^{32}P isotope exchange in the macro- and mesopores, the rate of which is determined by diffusion within the soil particles, on the surface of the aggregates making up the soil granules. This part process has a half-life of 3 – 24 h.

The investigations suggest that the first two surface processes contribute in their entirety to the quantity of phosphorus available to the plant, while the third process plays a role in the rapid replenishment of surface phosphorus.

A reaction time of 24 h is recommended for the laboratory determination of the quantity of phosphorus available to the plant when using the ^{32}P isotope exchange method.

Table 1. Major physical and chemical properties of the soils examined. (1) Soil type and sampling site. a) Meadow soil (Hajdúböszörmény); b) lessivated brown forest soil (Ragály); c) chernozem soil (Orosháza); d) calcareous sandy soil (Órbottyán). (2) Hydrolytic acidity. (3) Humus, %. (4) Upper limit of plasticity according to Arany. (5) Cation exchange capacity, me/100 g. (6) V % (value of saturation). (7) AL-soluble P_2O_5 and K_2O , ppm. (8) Mechanical composition (particle size diameter, mm), %. (9) Hygroscopicity.

Table 2. Effect of soil type and mass on the kinetic parameters of ^{32}P exchange and on the half-lives of the part processes (volume of the solution: 100 cm^3). (1) see Table 1. (2) Soil mass, g. (3) Kinetic parameters. (4) Half-lives of the part processes.

Table 3. Effect of P content on the kinetic parameters of ^{32}P exchange and on the half-lives of the part processes in a calcareous sandy soil from Órbottyán (soil mass: 10 g, volume of solution: 100 cm^3). (1) P-rate applied when incubating the soil, $\mu\text{g P/g soil}$. (2) Kinetic parameters. (3) Half-lives of the part processes.

Fig. 1. Schematic outline of the experimental system. 1. Teflon filtration equipment. 2. Soil. 3. Thermostated vessel. 4. Magnetic stirrer. 5. Pump.

Fig. 2. Percentage value of ^{32}P exchanged on a calcareous sandy soil from Órbottyán as a function of time for various soil masses (volume of the solution: 100 cm^3).

Fig. 3. Percentage value of ^{32}P exchanged as a function of time on calcareous sandy soil from Órbottyán incubated with various rates of P (soil mass: 10 g, volume of the solution: 100 cm^3). Rate of P: a) 0; b) 40; c) 80; d) 160; e) 320 $\mu\text{g P/g soil}$.

Fig. 4. Percentage value of ^{32}P exchanged as a function of time in various soils: a) lessivated brown forest soil (Ragály); b) chernozem soil (Orosháza); c) meadow soil (Hajdúböszörmény); d) calcareous sandy soil (Órbottyán). (Soil mass: 2 g, volume of the solution: 100 cm³.)

Fig. 5. Course of ^{32}P exchange in time on a chernozem soil from Orosháza. (Soil mass: 2 g, volume of the solution: 100 cm³). A. Graphic differentiation of the third process on the basis of the Imre (6) equation. B. Differentiation of the second part process. C. Course in time of the first part process.

Кинетика изотопного обмена фосфора в почвах

Е. ОСТОИЧ и Т. ВАРРО

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт и
Отделение коллоидной химии Химического института Университета им. Л. Кошута, Дебрецен (Венгрия)

Резюме

Изучили прохождение во времени процесса изотопного обмена ^{32}P в различных типах почв с разным содержанием фосфора, при разных соотношениях почвы и раствора.

В разных почвах изотопный обмен ^{32}P оценили с помощью уравнения Имре, которое используют для сцепленных первостепенных реакций:

$$1 - F = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + A_3 \exp(-k_3 t)$$

В изученном интервале времени (200 минут) в обмене ^{32}P можно выделить три первостепенных процесса. Они проходят одновременно, совокупность этих трех частных реакций и есть измеряемый процесс обмена.

Первый процесс это быстрое связывание на поверхности (сольватированная адсорбция), скорость которого определяет диффузия, проходящая в адгезионном слое Нернста. Время полуреакции 30—140 сек.

Второй процесс — проходящий на поверхности изотопный обмен, скорость которого зависит от диффузии через адгезионный слой Нернста, десольвации, ионного обмена, а также от общей энергии, требуемой для диффузии десорбированных ионов через адгезионный слой Нернста в раствор. Половинное время для этой реакции 5—14 минут.

Третий процесс — изотопный обмен ^{32}P в макро- и мезопорах, скорость его определяется диффузией, проходящей внутри частиц, составляющих поверхность агрегатов. Половинное время реакции 3—24 часа.

На основе полученных результатов можно предположить, что первые два процесса, проходящие на поверхности, в целом способствуют увеличению содержания усвояемого фосфора, третий процесс может играть роль в быстром пополнении фосфора на поверхности.

Для определения в лаборатории содержания усвояемого фосфора методом изотопного обмена ^{32}P для реакции предлагают время 24 часа.

Табл. 1. Основные физические и химические свойства исследованных почв. (1) Тип почвы и место взятия образцов. а) Луговая почва (Хайдубёсёрмень); б) Иллимеризованная бурая лесная почва (Рагай); в) Чернозем (Орошхаза); г) Карбонатная песчаная почва (Эрботтян). (2) Гидролитическая кислотность. (3) Гумус, %. (4) Связность по Арань. (5) Ёмкость катионного обмена, мг-экв/100 г. (6) Степень насыщенности основаниями, %. (7) Содержание АL-растворимых P_2O_5 и K_2O , ппм. (8) Механический состав (размеры частиц, мм). (9) Гигроскопическая влажность.

Табл. 2. Влияние типа почвы и веса почвенной навески на кинетические параметры обмена ^{32}P и время половины частной реакции (объем раствора 100 см^3). (1) Смотри в таблице 1. (2) Вес почвы, г. (3) Кинетические параметры. (4) Время половины частных реакций.

Табл. 3. Влияние содержания фосфора на кинетические параметры обмена ^{32}P , а также на время половины частных реакций в карбонатной песчаной почве из Эрботтян. (Вес почвы 10 г, объем раствора 100 см^3 .) (1) Дозы фосфора при инкубировании почв, P мкг/г почвы. (2) Кинетические параметры. (3) Время половины частных реакций.

Рис. 1. Схема системы исследования. 1. Тefлоновая аппаратура для фильтрования. 2. Почва. 3. Сосуд для термостации. 4. Магнитная мешалка. 5. Насос.

Рис. 2. Процентная величина обменного ^{32}P в карбонатной песчаной почве из Эрботтян в функции от времени, при разных навесках почвы (Объем раствора 100 см^3).

Рис. 3. Процентная величина обменного ^{32}P в функции от времени в песчаной карбонатной почве из Эрботтян, инкубированной с разными дозами фосфора (Вес почвы 10 г, объем раствора 100 см^3). а) 0; б) 40; в) 80; д) 160; е) 320 мкг P/г почвы.

Рис. 4. Процентное содержание обменного ^{32}P в зависимости от времени в различных типах почвы: а) иллиммеризованная бурая лесная почва (Рагай); б) чернозем (Орошхаза); в) луговая почва (Хайдубёсёрмень); д) карбонатная песчаная почва (Эрботтян); (Вес почвы 2 г, объем раствора 100 см^3).

Рис. 5. Прохождение во времени обмена ^{32}P в черноземе из Орошхаза (Вес почвы 2 г, объем раствора 100 см^3). А. Графическое выделение третьего процесса на основе уравнения Имре (6). В. Выделение второго частного процесса. С. Прохождение во времени первого частного процесса.