

Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel

III. Az $^{59}\text{Fe(III)EDTA}$ és CaCO_3 -tartalmú talajok kölcsönhatásának kinetikai irányú értékelése

HARGITAINÉ TÓTH ÁGNES és KÓNYA JÓZSEF

Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Nyíregyháza és
Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotóp Laboratóriuma, Debrecen

A vashiány pótlására elterjedten használják a FeEDTA kelátot, mivel az 6,5 alatti pH-n hosszú időn keresztül képes biztosítani az optimális vaskoncentrációt a talajoldatban. A 7-nél magasabb pH-jú talajokban azonban a vas néhány hét alatt fokozatosan eltűnik az oldatból, és különböző folyamatok eredményeképpen a szilárd fázisba kerül.

Az egyik ilyen folyamat a FeEDTA rövid idő alatt lejátszódó specifikus adszorpciója /WALLACE és LUNT, 1956/. Ekkor az EDTA a vasatomon keresztül kapcsolódik az agyagásványok oxigénjéhez, s a megkötődés mértéke a kísérleti körülményektől függően 3% és 28 % között változik /NORVELL és LINDSAY, 1969; WALLACE et al., 1957/. A FeEDTA adszorpcióját befolyásolja a talajban lévő agyagásványok mennyisége és minősége /WALLACE és LUNT, 1956/, a növekvő CaCO_3 -tartalom és az oldat ionerőssége /FAIZ és AWAD, 1981/. A FeEDTA kötési energiája mészlepedékes csernozjom talajon $-32,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ /HARGITAINÉ TÓTH és KÓNYA, 1988/, de az EDTA ligandum maga is képes adszorbeálódni /SANCHEZ et al., 1982/ Na_2EDTA oldatból.

A másik folyamat jóval lassúbb az előzőnél, csak néhány hét alatt játszódik le /DYANAND és SINHA, 1980; NORVELL és LINDSAY, 1969; WALLACE és LUNT, 1956/, lényege a FeEDTA pH-tól függő fokozatos elbomlása, és a vas kicsapódása Fe(OH)_3 formájában. NORVELL és LINDSAY /1969/ a FeEDTA és különböző pH-jú talajok kölcsönhatását vizsgálta 30 napig tartó kísérletben 1:2 = = talaj:oldat aránynál és $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kiindulási koncentrációnál. Míg 5,7-es pH-n a vas 98 %-a oldatban maradt, addig pH = 7,85-nél ez az érték csupán 5 % volt a 30. nap végén. Ezekbe az adatokba a FeEDTA specifikus adszorpció útján megkötődött mennyisége nincs beleszámítva, mivel az oldatban maradt EDTA mennyiségét minden mérési időpontban 100 %-nak vették, s az oldat vaskoncentrációját ennek %-ában fejezték ki.

IAHAV és HOCHBERG /1975/ ezt a FeEDTA elbomlásával és a vas kicsapódásával járó reakciót fixációnak nevezte, és kinetikailag elsőrendűnek találta. DYANAND és SINHA /1980/ a FeEDTA reakcióját tanulmányozta CaCO_3 -tartalmú talajokkal. Az eredményeket reakció-kinetikailag is értékelték, azonban az EDTA-nak a határfelületen megkötődött mennyiségét figyelmen kívül hagy-

ták. A fémkelátok megkötődésének tanulmányozásakor tehát nem elegendő csak a fémion koncentrációjának változását vizsgálni, a ligandumét is ismerni kell.

Ebben a munkában a FeEDTA és CaCO₃-tartalmú talajok négy hétig tartó kölcsönhatásának vizsgálatait ismertetjük. A talaj:oldat arány 1:100, a kiindulási FeEDTA-koncentráció 1·10⁻⁵ mol·dm⁻³. A kelát szorpcióját és elbomlását radioindikációval követjük nyomon.

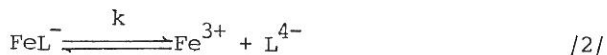
A FeEDTA és talaj közötti reakció kinetikai értelmezése

A FeEDTA /FeL⁻/ kisebbik hányada egy viszonylag gyorsan lejátszódó specifikus adszorpciós folyamat révén megkötődik a talaj felületén /WALLACE és LUNT, 1956; WALLACE et al., 1957/:



ahol $k_{\text{sp.ad}}$ a sebességi állandó.

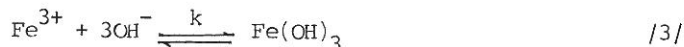
Nagyobbik hányada pedig egy lassú, k sebességi állandóval jellemezhető reakcióban fokozatosan elbomlik:



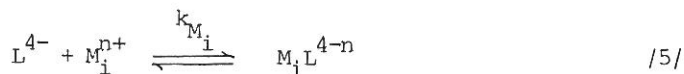
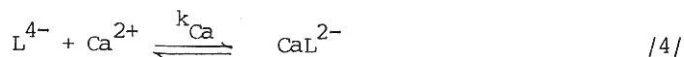
DYANAND és SYNHA /1980/ a következő kikötéseket tette a /2/ egyenletben szereplő folyamat kinetikai értelmezéséhez:

1. A talajszuszpenzió pH-ja a vizsgálati idő alatt nem változik.
2. A Ca²⁺-ionok koncentrációja az oldatban állandó és jóval nagyobb, mint az összes EDTA-koncentráció. A Ca²⁺-ionok koncentrációjának állandóságát a CaCO₃ és a kicserélhető kalciumionok biztosítják.
3. Az M_iⁿ⁺ fémionok /például Zn²⁺, Cu²⁺/ koncentrációja szintén konstans.
4. Az FeL⁻ elbomlásának sebessége / k / arányos a pillanatnyi [FeL⁻] koncentrációval.
5. A Fe³⁺ kicsapódása Fe(OH)₃ formájában olyan k sebességi állandóval jellemezhető, amilyennel az FeL⁻ elbomlása.

Kísérleti körülményeink között az 1:100 = talaj:oldat arány esetén az M_iⁿ⁺ fémionok mennyisége jelentéktelenül kicsi a Ca²⁺-ionokéhoz képest, így a kalciumon kívül más fémionok mennyiségét nem határoztuk meg. A /2/ egyenlet szerint keletkezett Fe³⁺-ionok a vizsgálatainkban előforduló pH-értéken gyakorlatilag nincsenek jelen az oldatban, mert Fe(OH)₃ csapadékot képeznek k sebességi állandóval /5. feltétel/:



A felszabadult L⁴⁻ ligandum és a Ca²⁺, valamint a többi M_iⁿ⁺-ion között egymással párhuzamosan lejátszódó reakciók mennek végbe:



Feltételezve, hogy a reakció kinetikailag elsőrendű, az FeL^- bomlását //2/ egyenlet/ az alábbi reakciósebességi egyenlet írja le:

$$-\frac{d[\text{FeL}^-]}{dt} = k[\text{FeL}^-] \quad /6/$$

A /6/ egyenlet megoldása integrálással a következő:

$$[\text{FeL}^-] = [\text{FeL}^-]_0 e^{-kt} \quad /7/$$

ahol $[\text{FeL}^-]_0$ a vaskelát kezdeti koncentrációja. A /7/ egyenlet logaritmizálás után az alábbi lesz:

$$\ln[\text{FeL}^-] = \ln[\text{FeL}^-]_0 - kt \quad /8/$$

Az $\ln[\text{FeL}^-]$ értéket ábrázolva a t függvényben, a meredekség a k sebességi állandót, a metszéspont pedig a vaskelát kezdeti koncentrációját adja. Ha az 1. és 2. feltételezés igaz, akkor a CaL^{2-} keletkezésének sebessége az $[\text{FeL}^-]$ koncentrációtól függ:

$$\frac{d[\text{CaL}^{2-}]}{dt} = k_{\text{Ca}}[\text{FeL}^-] \quad /9/$$

Figyelembe véve a /7/ egyenletet, a /9/ egyenlet megoldása a következő lesz:

$$[\text{CaL}^{2-}] = [\text{CaL}^{2-}]_0 + \frac{k_{\text{Ca}}[\text{FeL}^-]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad /10/$$

ahol $[\text{CaL}^{2-}]_0$ és $[\text{FeL}^-]_0$ a kelátok kezdeti koncentrációi. Ha a $[\text{CaL}^{2-}]$ értéket ábrázoljuk az $(1 - e^{-kt})$ függvényében, a meredekségből $[\text{FeL}^-]_0$ és k ismeretében k_{Ca} , a metszéspontból a kalciumkelát kezdeti koncentrációja meghatározható.

Ha az oldatban M_i^{n+} kationok is jelen vannak, azok hajlandóságot mutatnak arra, hogy $M_i L^{4-n}$ kelátot képezzenek. Az $M_i L^{4-n}$ keletkezését is az $[\text{FeL}^-]$ határozza meg:

$$\frac{d[M_i L^{4-n}]}{dt} = k_{M_i}[\text{FeL}^-] \quad /11/$$

A /11/ egyenlet megoldása a következő lesz:

$$[M_i L^{4-n}] = [M_i L^{4-n}]_0 + \frac{k_{M_i}[\text{FeL}^-]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad /12/$$

Ennek alapján a k_{M_i} és $[M_i L^{4-n}]_0$ grafikus úton meghatározható.

Tehát a /4/ és /5/ egyenlettel leírt folyamatok párhuzamos pszeudo elsőrendű reakciónak tekinthetők.

Az FeL^- bomlási reakciójának k sebességi állandója pedig egyenlő a konkuráló kationokból keletkezett kelátok reakciósebességi állandójának összegével:

$$k = k_{\text{Ca}} + \sum k_{\text{M}_i} \quad /13/$$

Anyag és módszer

A talaj jellemzői

A kísérletekhez kalcium formájúvá átalakított agyagos réti talajt /Jászládány/ és mészlepedékes csernozjom talajt /Nagyhörcsökpuszta/ használtunk. A talajok jellemző adatait, a kalcium-formára hozás utáni kicserélhető kalciumion-tartalmat az 1. táblázatban közöljük.

1. táblázat
A vizsgált talajok néhány jellemző adata

/1/ Talaj típusa és származási helye	pH /KCl/	/2/ K_A	/3/ Humusz %	CaCO_3 %	/4/ Kicserélhető kalcium, me/100 g
a/ Agyagos réti talaj /Jászládány/	6,99	71	2,6	2,2	49,8
b/ Csernozjom talaj /Nagyhörcsök/	7,31	57	2,8	12,3	40,3

Kísérleteink egy részében a talajok ^{45}Ca -izotóppal jelzett formáját használtuk, amit a már közölt módszerrel állítottunk elő /HARGITAINÉ-TÓTH és KÓNYA, 1988/. Ezután a jászládányi talajnál bárium-kloriddal /HARGITAINÉ-TÓTH és KÓNYA, 1989/, a nagyhörcsökpusztai talajnál a nagyobb kalcium-karbonát-tartalom miatt ammónium-acetáttal /RICHARDS, 1954/ történő többszörös cserével meghatároztuk a kicserélhető kalciumionok moláris fajlagos aktivitását. A jászládányi talaj moláris fajlagos aktivitása $7,05 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{mol}^{-1}$, a nagyhörcsökpusztai talajé pedig $1,31 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \cdot \text{mol}^{-1}$ volt.

$^{59}\text{Fe}/\text{III}/\text{EDTA}$ és ^{14}C -izotóppal jelzett $^{59}\text{Fe}/\text{III}/\text{EDTA}$ oldatok előállítása

A komplex oldatokat vas(III)-perklorát-oldatból, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ komplexképzőből, ^{59}Fe -izotópból, valamint ^{14}C EDTA-ból készítettük el. A vasizotóp fajlagos aktivitása $205 \text{ GBq} \cdot \text{g}^{-1}$ volt, a ^{14}C EDTA fajlagos aktivitása pedig $1,52 \text{ GBq} \cdot \text{g}^{-1}$ volt. Az $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ -oldat koncentrációja vasra nézve $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a vas:komplekképző mólarány = 1:1,1, a pH pedig 5,5 volt.

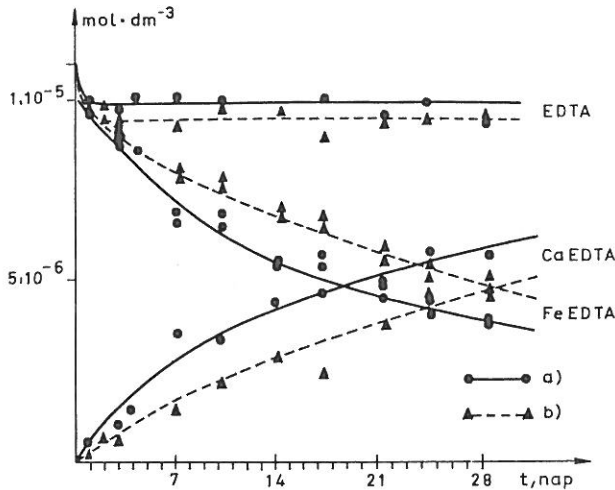
A kísérlet végrehajtása

Két párhuzamos, de eltérő izotópos jelzésű kísérletsorozatot végeztünk 0,1-0,1 g beméréssel. A párhuzamos beméréseket azonos feltételek mellett, különböző ideig reagáltattuk. Az egyik mintában a kalciumionokat ^{45}Ca -izotóppal jeleztük, a másikban nem. A radioaktív kalciumot nem tartalmazó talajoknál ^{14}C -izotóppal jelzett EDTA-t használtunk. A talajmintákat $9,9\text{ cm}^3$ desztillált vízzel fél óráig $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on előkevertettük, majd reagáltattuk $0,1\text{ cm}^3$ $^{59}\text{Fe(III)EDTA}$ -oldattal. Félórás rázatás után az edényt lefedtük. A négy hétig tartó vizsgálat során a félórás rázatást hetente több alkalommal, és - a reduktív folyamatok kiküszöbölése céljából - nyitott állapotban megismételtük. A rázatás után a rendszert minden alkalommal ismét lezártuk. A reakcióidő letelte után /1, 2, 3, 4, 7, 10, 14, 17, 21, 24 és 28 nap/ a fázisokat szétválasztottuk, s mértük azok aktivitását és az oldat pH-ját. A pH az agyagtalajnál $7,90 \pm 0,09$, a csernozjomnál pedig $8,17 \pm 0,07$ volt.

A vas esetében γ érzékeny szcintillációs kristályon mértük mind a szilárd, mind az oldatfázis aktivitását. A lágy bétasugárzó kalcium és a szén mérése pedig folyadékszcintillációs módszerrel történt. A műszer küvetájában a már ismertetett /HARGITAINÉ TÓTH és KÓNYA, 1989/ összetételű szcintillátorból 4 cm^3 -t és $0,5\text{ cm}^3$ aktív oldatot helyeztünk. Problémát jelentett az, hogy az oldatok a ^{45}Ca -izotóp vagy a ^{14}C -izotóp mellett ^{59}Fe -izotópot is tartalmaztak. A vas zavaró hatását egy korrekciós egyenes segítségével vettük figyelembe. A korrekciós egyenest úgy készítettük el, hogy a vasizotóp növekvő aktivitású oldatsorozatának aktivitását mind γ érzékeny szcintillációs kristállyal, mind a folyadékszcintillációs módszerrel mértük.

Az eredmények és értékelésük

Az oldat EDTA, FeEDTA és CaEDTA koncentrációjának változása a kísérleti periódus alatt az 1. ábrán látható. Megállapítható, hogy egyensúly a négyhetes vizsgálati idő alatt nem alakult ki.



1. ábra

Az EDTA, FeEDTA és CaEDTA koncentrációjának változása az oldatban a kísérleti idő alatt. a/ Csernozjom talaj; b/ Agyagos réti talaj

Az EDTA koncentrációja csak az első nap változott, utána állandó maradt. A kezdeti összes ligandum-koncentráció $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt /az 1:1,1 = Fe:EDTA mólarány miatt/. Így a 10 cm^3 kísérleti oldattérfogat $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ EDTA-t tartalmazott. Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy a nagy felülettel rendelkező agyagos réti talajnál az EDTA 15 %-a $1,65 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/0,1 \text{ g talaj}$, a csernozjomnál pedig 10 %-a $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/0,1 \text{ g talaj}$ kötődött meg szorpciós folyamatok révén a határfelületen. Abból, hogy az első nap mindkét talajoldatból azonos mennyiségű, de csak $0,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ FeEDTA tűnt el $0,1 \text{ g talajra}$ vonatkoztatva/, arra lehet következtetni, hogy az EDTA két formában, mint FeEDTA és, mint szabad ligandum lépett kölcsönhatásba a felülettel.

Az agyagos réti talajnál a FeEDTA Fe(III)-tartalmának 51 %-a, a csernozjom talajnál pedig 61 %-a távozott el 28 nap alatt az oldatból. Ez a folyamat nyilvánvalóan folytatódik, és a FeEDTA egyre kisebb hányada lesz jelen az oldatban. Az oldatban maradt FeEDTA még így is jelentős tényező lehet szántóföldi körülmények között, hiszen a vizsgált pH-tartományban csak a vaskelátok azok a Fe(III)-vegyületek, melyek számottevően hozzájárulnak a talajoldatban a növények számára szükséges vaskoncentráció fenntartásához.

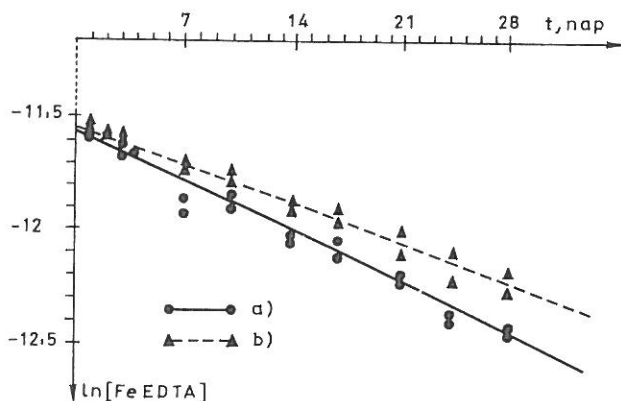
A kalciumnál azonban más a helyzet, mivel mind a kalciumion, mind a kalciumkelát jelentős mennyiségben jelen lehet egymás mellett a talajoldatban. Méréseink során azonban nem tudtunk különbséget tenni e két forma között, mivel csak az összes oldható kalciumtartalmat tudtuk meghatározni. A $[\text{CaL}^{2-}]$ érték számításal határozható meg a következőképpen:

$$[\text{CaL}^{2-}] = [\text{L}^{4-}] - [\text{FeL}^{2-}] - \Sigma [\text{M}_i \text{L}^{4-n}] \quad /14/$$

Jelen kísérleteinknél az utolsó tag mennyisége elhanyagolható, így a CaEDTA koncentrációt úgy kaptuk meg, hogy az oldatban lévő összes EDTA koncentrációjából kivontuk a FeEDTA koncentrációját. Az ilyen módon kiszámított CaEDTA koncentrációjának időbeli alakulása az 1. ábrán megtekinthető.

Az összes kalcium-koncentráció átlaga a kísérleti körülményeink között az agyagos réti talajnál $11,1 \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$, míg a csernozjomnál $7,0 \pm 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a pH átlaga pedig $7,90 \pm 0,09$ és $8,17 \pm 0,07$. Így a DYANAND és SINHA /1980/ által megadott 1. és 2. feltétel kielégítően teljesült. A kalcium-koncentráció állandóságát a kicserélhető kalciumionok szilárd- és oldatfázis közötti egyensúlyi megoszlása, valamint a talajoldatban lévő kalciumionok és a CaCO_3 között kialakult heterogén egyensúly biztosítja.

A 2. ábrán az $\ln [\text{FeL}^{2-}]$ -t ábráztoltuk az idő függvényében //8/ egyenlet/. Az ábra egyrészt igazolja, hogy a FeEDTA elbomlása valóban kinetikailag elsőrendű reakció, másrészt lehetővé teszi, hogy a meredekségből és metszéspontból meghatározzuk a k reakciósebességi állandót, a reakció félidőt, valamint az $[\text{FeL}^{2-}]_0$ kezdeti koncentrációt. Ezek értékeit a 2. táblázatban összesítettük. Megállapítható, hogy a magasabb CaCO_3 -tartalommal és pH-val rendelkező mészlepedékes csernozjom talajnál a FeEDTA elbomlása nagyobb sebességgel játszódik le. Az is szembeűnő, hogy a tényleges kezdeti koncentrációtól $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ /eltérő, un. látszólagos kezdeti koncentrációt kaptunk. A tényleges és látszólagos kezdeti koncentráció különbsége az agyagos réti talajnál $0,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ /az összes vaskelát 3,8 %-a/, a csernozjom talajnál pedig $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ /az összes vaskelát 5,5 %-a/. Ez a különbség megfelel a FeEDTA azon mennyiségének, ami megkötődött a $k_{\text{sp.ad}}$ sebességi állandójú, gyorsan lejátszódó határfelületi reakcióban //1/ egyenlet/. A különböző módokon megkötődött EDTA mennyiségét a 3. táblázatban közöljük.



2. ábra

Az FeEDTA koncentrációja logaritmusának változása az idő függvényében.
a/ Csernozjom talaj; b/ Agyagos réti talaj

2. táblázat

A sebességi állandók, a felezési idők és a látszólagos kezdeti koncentrációk

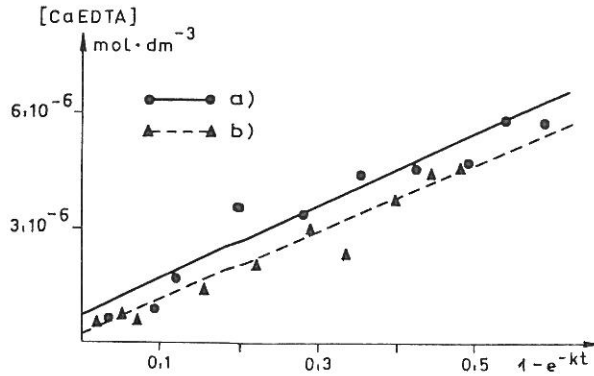
/1/ Talaj típusa	k [nap ⁻¹]	k _{Ca} [nap ⁻¹]	t _{1/2} [nap]	[mol/dm ³]	
				[FeL ⁻] ₀	[CaL ²⁻] ₀
a/ Agyagos réti talaj	0,024	0,022	31,5	9,62 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁷
b/ Csernozjom talaj	0,032	0,030	21,7	9,45 · 10 ⁻⁶	9 · 10 ⁻⁷

Megjegyzés: k = a FeEDTA elbomlásának reakciósebességi állandója;
k_{Ca} = a CaEDTA képződésének reakciósebességi állandója; t_{1/2} = a reakció felezési ideje; [FeL⁻]₀ = a FeEDTA látszólagos kezdeti koncentrációja;
[CaL²⁻]₀ = a CaEDTA látszólagos kezdeti koncentrációja

A 3. ábrán a [CaL²⁻] koncentráció van feltüntetve az (1 - e^{-kt}) függvényében. A /10/ egyenlet alapján a $\frac{k_{Ca} [FeL^-]_0}{k}$ meredekségből a k_{Ca} érték kiszámítható /mivel a k és az [FeL⁻]₀ ismert/, a metszéspontból pedig a [CaL²⁻]₀ érték határozható meg. A 2. táblázatból látható, hogy k_{Ca} < k. A /13/ egyenlet értelmében k - k_{Ca} = Σk_{Mi} = 0,002 nap⁻¹.

3. táblázat
A különböző formákban megkötődött EDTA mennyiségei

/1/ Talaj típusa	/2/ Határfelületen megkötődött EDTA, mol/0,1 g talaj		
	/3/ Összes EDTA	/4/ FeEDTA /specifikus adszorpció/	/5/ Szabad ligandum
	a/ Agyagos réti talaj	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$0,38 \cdot 10^{-8}$
b/ Csernozjom talaj	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$0,55 \cdot 10^{-8}$	$0,55 \cdot 10^{-8}$



3. ábra
A CaEDTA koncentrációjának változása az $(1 - e^{-kt})$ függvényében. a/ Csernozjom talaj; b/ Agyagos réti talaj

A 3. ábrán lévő függvénynek határozott, nullától különböző metszéspontja van, és ebből a $[CaI^{2-}]_0$ látszólagos kezdeti koncentráció megadható /2. táblázat/, annak ellenére, hogy elméletileg a kezdeti koncentráció nullának várható. A jelenségnek az az oka, hogy a rendszerben jelenlévő szabad EDTA nagyon gyorsan, pillanatszerűen képes reagálni az oldatban jelenlévő kalciumionokkal.

Összefoglalás

A FeEDTA és kalciumkarbonát-tartalmú talajok között lejátszódó négy hétig tartó kölcsönhatás kinetikai jellegű értékelését végeztük el radioindikációs módszerrel. A vasmenyiséget ^{59}Fe -izotóppal, az EDTA-mennyiséget ^{14}C -izotóppal jelzett formában mértük.

Az első nap az agyagos réti talajon az EDTA 15 %-a, a csernozjom talajon pedig 10 %-a kötődött meg, ez a mennyiség a továbbiakban nem változott.

A nagyobb kalciumkarbonát-tartalmú és magasabb pH-jú csernozjom talaj esetében a vaskelát 61 %-a, a kevesebb kalcium-karbonátot tartalmazó és alacsonyabb pH-jú agyagos réti talajból 51 %-a két eltérő sebességű reakció útján négy hét alatt fokozatosan eltűnt az oldatból. Az egyik egy gyorsabb, egy nap alatt lejátszódó adszorpciós folyamat, amiben a vaskelát 5,5 %-a /csernozjom talaj/, és 3,8 %-a /agyagos réti talaj/ adszorbeálódott; a másik a FeEDTA elbomlásával járó lassú reakció. Ennek során a csernozjom talaj esetében $0,032 \text{ nap}^{-1}$, az agyagos talajnál $0,024 \text{ nap}^{-1}$ sebességi állandóval jellemezhető reakcióban $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapódott ki.

Irodalom

- DYANAND, S. and SINHA, M. K., 1980. Kinetics of FeEDTA reactions in calcareous soils. *Soil Sci.* 127. 202-210.
- FAIZ, F. A. and AWAD, F., 1981. The stability of iron chelates in calcareous soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 144. 77-86.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1988. Vas(III)-komplexek megkötődésének tanulmányozása csernozjom talajon. Bessenyei György Tanárképző Főiskola Közleményei. 11.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1989. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. II. Vas(III)-difoszfát-komplex kölcsönhatása kalcium-bentonittal és -talajjal. *Agrokémia és Talajtan.* 38. 404-418.
- LAHAV, N. and HOCHBERG, M., 1975. Kinetics of fixation of iron and zinc applied as FeEDTA, FeEDDHA and ZnEDTA in the soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39. 55-58.
- NORVELL, W. A. and LINDSAY, W. L., 1969. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, and Cu with soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33. 86-91.
- RICHARDS, L. A. /Ed./, 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.* USDA Handbook No. 60., USDA, Washington, D. C.
- SANCHEZ, A., JUAREZ, M. and GARATE, A., 1982. Adsorción del quelante EDTA /Ac. etilen diamino tetracético/ sobre materiales del suelo. *Agrochimica.* XXVI. 452-459.
- WALLACE, A. and LUNT, O. R., 1956. Reactions of some iron, zinc and manganese chelates in various soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20. 479-482.
- WALLACE, A. et al., 1957. Some aspects of the use of metal chelates as micronutrient fertilizer sources. *Soil Sci.* 84. 27-41.

Érkezett: 1988. június 30.

Investigations on Interactions Between Microelements and
Soil Colloids by Isotope Labelling

III. Kinetic Evaluation of Interactions Between $^{59}\text{Fe}(\text{III})$
EDTA and Soils Containing Calcium Carbonate

Á. TÓTH HARGITAI and J. KÓNIA

G. Bessenyei Teachers' Training College, Nyiregyháza and Isotope Laboratory,
L. Kossuth University, Debrecen /Hungary/

Summary

The isotope labelling method was used in the kinetic evaluation of the four-week interaction taking place between FeEDTA and soils containing calcium carbonate. The iron quantity was measured by labelling with ^{59}Fe and the EDTA quantity by labelling with ^{14}C .

On a clayey meadow soil 15 % of the EDTA was bound on the first day, and on a chernozem soil 10 %. This quantity did not change later.

As the result of two reactions with different velocities, in the course of four weeks 61 % of the iron chelate disappeared from the solution in the case of the chernozem soil, which had a greater calcium carbonate content and higher pH, and 51 % from the clayey meadow soil, which contained less calcium carbonate and had a lower pH. One of these reactions was a more rapid adsorption process, taking place within a day, in the course of which 5.5 % of the iron chelate was adsorbed by the chernozem soil and 3.8 % by the clayey meadow soil; the other was a slow reaction involving the decomposition of FeEDTA. In the course of this reaction, which can be characterized by a velocity constant of 0.032 day^{-1} for the chernozem soil and 0.024 day^{-1} for the clayey soil, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was precipitated out.

Table 1. Characteristic data of the soils examined. /1/ Soil type and place of origin. a/ Clayey meadow soil /Jászladány/; b/ chernozem soil /Nagy-hörcsökpuszta/. /2/ Upper limit of plasticity according to Arany. /3/ Humus, %. /4/ Exchangeable calcium, me/100 g.

Table 2. Velocity constants, half-times and apparent initial concentrations. /1/ Soil type. a/-b/: See Table 1. Note: k = reaction velocity constant of FeEDTA decomposition; k_{Ca} = reaction velocity constant for the formation of CaEDTA; $t_{1/2}$ = reaction half-time; $[\text{FeL}^-]_0$ = apparent initial concentration of FeEDTA; $[\text{CaL}^{2-}]_0$ = apparent initial concentration of CaEDTA.

Table 3. EDTA quantities bound in various forms. /1/ Soil type. a/ Clayey meadow soil; b/ Chernozem soil. /2/ EDTA bound on the boundary surface, mol/0.1 g soil. /3/ Total EDTA. /4/ FeEDTA /specific adsorption/. /5/ Free ligands.

Fig. 1. Changes in the concentration of EDTA, FeEDTA and CaEDTA in the solution during the experimental period. a/ Chernozem soil; b/ Clayey soil.

Fig. 2. Changes in the log of FeEDTA concentration as a function of time. a/ Chernozem soil; b/ Clayey meadow soil.

Fig. 3. Changes in the concentration of CaEDTA as a function of $(1 - e^{-kt})$ a/ Chernozem soil; b/ Clayey meadow soil.