

Határfelületi reakciók talaj, agyagásvány/vizes oldat rendszerekben

KÓNYA JÓZSEF

Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotópalkalmazási Tanszéke, Debrecen

A talaj/vizes oldatból álló heterogén rendszerek igen bonyolultak, tulajdonságaikat sok paraméter egyidejű hatása határozza meg.

Ebben a dolgozatban és M. NAGY NOÉMI ezt követő dolgozatában a Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotópalkalmazási Tanszékén folyó ilyen irányú kutatásokról számolunk be.

Ezen bonyolult reakciók vizsgálatában nagyon nagy segítséget jelentett a szerzőnek és az e területen dolgozó kutatócsoportnak az az indítás, mely IMRE LAJOS professzor munkásságában gyökerezik, aki a Tanszék alapítója volt. Hasonlóképpen termékenyítőleg hatott a szerzőre az a munka, amelyet ARANY SÁNDOR professzor mellett végzett.

Elvi vizsgálataink számára az igen bonyolult heterogén rendszert tovább kellett egyszerűsíteni. Vizsgálatainkat főképpen monoionos Ca-montmorilloniton, kisebb számban monoionos Ca- vagy Na-talajon és egyes esetekben illites kaoliniten végeztük. A vizes oldatokra vonatkozóan fontos szempont, hogy ezen vizsgálatok időtartama alatt biztosított legyen az oldatban lévő ionok ionos jellege /ne képződjenek benne kolloidrészecskék, stb./.

Az eddigi vizsgálatainkban szereplő oldatokat a bennük lévő ionok alapján önkényesen az alábbi csoportokba sorolhatjuk.

1. A cserében résztvevő ionok a talajok makro-koncentrációban jelenlévő ionjai: Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} -ion /KÓNYA és TÓTH, 1971; KÓNYA és FILEP, 1975, 1978a, b/.

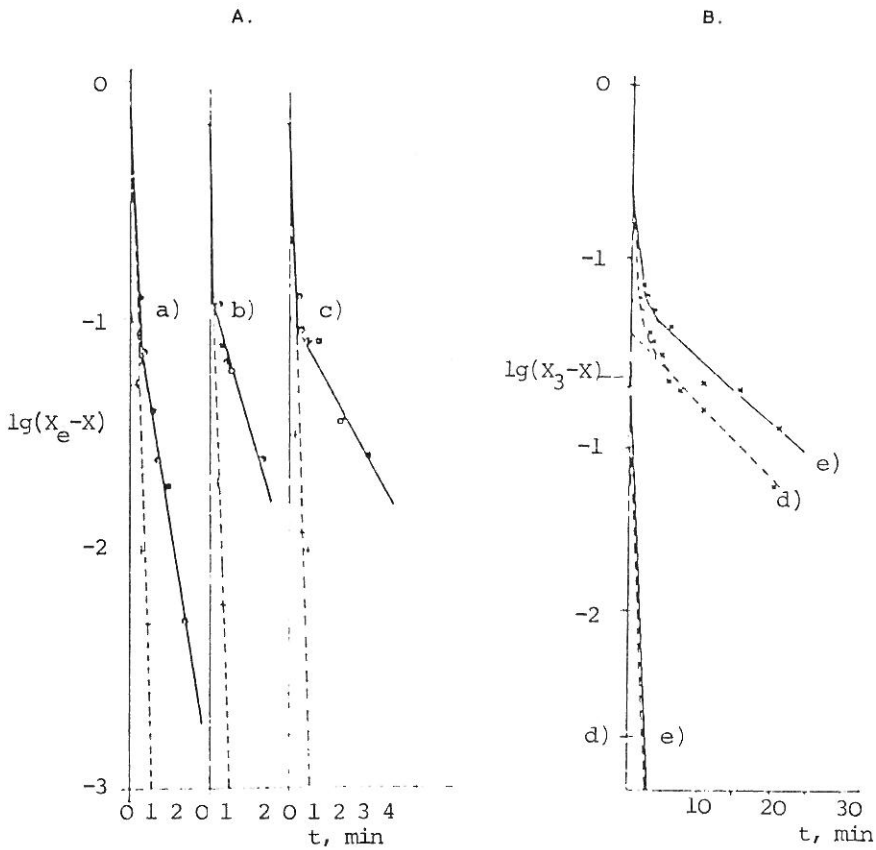
2. A talajoldatokban mikrotápelemként szereplő ionok: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} és Fe^{3+} -ion /HARGITAINÉ és KÓNYA, 1983a, b; 1985; 1987a, b, c; 1989a, b; FILEP et al., 1978; KÓNYA és FILEP, 1975, 1978; KÓNYA és HARGITAINÉ, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986; KÓNYA et al., 1986, 1989; M. NAGY és KÓNYA, 1986a, b, 1987, 1988a, b/.

3. A talajokat szennyező uránhasadási termék-ionok: Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} -ion /KÓNYA, 1971/.

4. Környezetszennyező ionok, melyekre vonatkozóan jelenleg részeredményeink vagy tervezett vizsgálataink vannak, mint pl. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} és Tl^+ -ion.

1. táblázat
Sebességi görbék adatai

Csere-reakció	Sebességi állandó k_1, min^{-1}	A_1	Sebességi állandó k_2, min^{-1}	A_2
B-Ca/Na ⁺	1,65	0,12	0,03	0,06
B-Mg/Na ⁺	1,84	0,158	0,10	0,04
B-Ca/Zn ²⁺	3,3	0,63	0,17	0,20



1. ábra
 $^{140}\text{Ba}^{2+}$ megkötődése illites kaoliniton /A/ kis szencseméret /a/, közepes szencseméret /b/, ill. nagy szencseméret /c/ esetén, valamint $^{24}\text{Na}^{+}$ megkötődése /B/ Ca-talajon /d/, ill. Mg-talajon /köttött réti öntéstalaj/ /e/

Kísérleti rész

Kísérleti metodikánk alapkonceptiója az, hogy a vizsgált ion hely és idő szerinti megoszlására, valamint a koncentráció meghatározására radioaktív nyomjelzést alkalmaztunk. A kísérleti körülményeket a hivatkozott irodalomban, valamint a M. NAGY NOÉMI /1991/ e kötetben megjelenő dolgozatában részletesen ismertetjük, így erre itt nem térek ki.

A vizsgált rendszerek határfelületei reakcióinak kinetikai értékelése

Az agyagásvány/vizes oldat rendszerek határfelületén lejátszódó reakciók heterogén folyamatok, így a reakciósebességet az e folyamatokra jellemző paraméterek határozzák meg.

A sebességi egyenletek leírásánál különböző típusú diffúziós folyamatokat vesznek figyelembe. Az egyenletek által meghatározott és a valóságos mért adatok közötti különbséget pedig egyéb paraméterek hatásával magyarázzák.

Eddigi tapasztalataink szerint a Christiansen-féle egyenlet, amely a csatolt reakciókra vonatkozik, írja le legjobban az agyagásvány/vizes oldat rendszerekben lejátszódó határfelületi reakciókat, ha a vizsgált ion koncentrációja alacsony.

$$X_{\infty} - X_t = A_1 \exp(-k_1 \cdot t) + A_2 \exp(-k_2 t) + \dots + A_n \exp(-k_n t) \quad /1/$$

ahol: X_t = a t időpontban a felületen megkötött, X_{∞} = az egyensúlyban megkötött anyag mennyisége, k_n = az adott részreakció sebességi állandója, A_n = konstans érték.

Abban az esetben, ha a vizsgált ion koncentrációja nagy, akkor a Christiansen-féle egyenlet nem biztos, hogy alkalmazható. Természetesen az egyenlet alkalmazásának csak akkor van értelme a formális leíráson túl, ha az egyes tagok mögött lévő jelenség tartalmát is ismerjük.

Az eddigi vizsgálataink során /1. táblázat, 1. ábra/ azt tapasztaltuk, hogy az általunk vizsgált rendszerekben két tagú egyenlettel írható le a megkötődés sebessége /KÓNYA és TÓTH, 1971; KÓNYA és FILEP, 1975; 1978a, b/.

A kísérleti eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a vizsgált rendszerekben a reakció sebességét a filmdiffúzió és a felületi reakció sebessége határozza meg. Az /1/ egyenlet első tagját a filmdiffúzió, míg a második tagját a filmdiffúzió és a felületen történő reakció sebessége együttesen jellemzi.

Megoszlási egyensúlyok az agyagásvány/vizes oldat rendszerekben

Az oldatból a vizsgált ion az agyagásvány felületén különböző típusú folyamatok eredményeként halmozódik fel. Ha csak az oldatból történő koncentrációcsökkenést mérjük, úgy ezek együttes hatását észleljük. Lényeges hibát követhetünk el ilyen esetben, ha az eredményeket a folyamatok elemzése nélkül, valamilyen feltételezett összefüggés alapján értékeljük. Ilyen hibát követett el SINGH és SAXENA /1986/, valamint SINGH és KUMARI /1986/ és ez termodinamikai ellentmondásokra vezetett.

Ezért mi általában kettős jelzést alkalmaztunk: ^{45}Ca -izotóppal jeleztük az agyagásvány cserekomplexumában lévő ionokat és így el tudtuk különíteni az ioncserét a többi részreakciótól.

A csere reakciók eredményének értékelésére többnyire Langmuir-típusú összefüggést alkalmaztunk:

$$\frac{m}{V} \cdot \frac{y}{x} = \frac{c_1}{a} = \frac{1}{z} (c_1 + K_a \cdot f(c_2)) \quad [2/]$$

$$K_a \cdot f(c_2) = \frac{K_1}{K_2} \cdot c_2$$

ahol: m = a szorbens tömege, V = a kísérleti oldat térfogata, y és x = a kicserélő ion mennyisége ill. radioaktivitása az oldatban ill. a szilárd fázisban, c_1 = a kicserélő ion koncentrációja az oldatban, a = a szilárd fázisban, z = a kicserélhető aktív helyek száma, $K_a f(c_2)$ = a kötési energiára jellemző izotermparaméter, amely ioncsere esetén függ a felületen lévő ion koncentrációjától is.

A felületi aktivitási koefficiens meghatározására viszont a tömeghatás törvényét használjuk, pl. a

$$K_e = K_{sz} \cdot \frac{f_2}{f_1} = \frac{[M - X_1] [X_2^{n+}]}{[M - X_2] [X_1^{n+}]} \quad [3/]$$

ahol: K_e = a folyamat egyensúlyi állandója, K_{sz} = a szelektivitási együttható; f_1 és f_2 = az ionok felületi aktivitási koefficiense; $M - X_1$ és $M - X_2$ = az 1. és 2. ion mennyisége a felületen; X_1^{n+} és X_2^{n+} = az ionok mennyisége az oldatban.

A két egyenlet azonos elvi alapokon nyugszik.

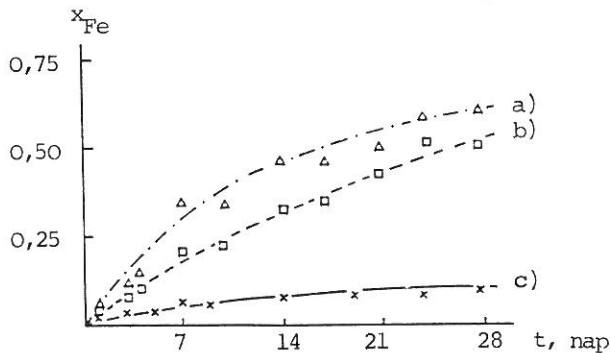
Az adszorpciós folyamatokat pedig a Langmuir-féle adszorpciós izotermával értékeltük ki:

$$\frac{m}{V} \cdot \frac{y}{x} = \frac{c_1}{a} = \frac{1}{z} (c_1 + K_a f(c_2)) \quad [4/]$$

$$K_a f(c_2) = K_1 + \frac{K_1}{K_2} c_2$$

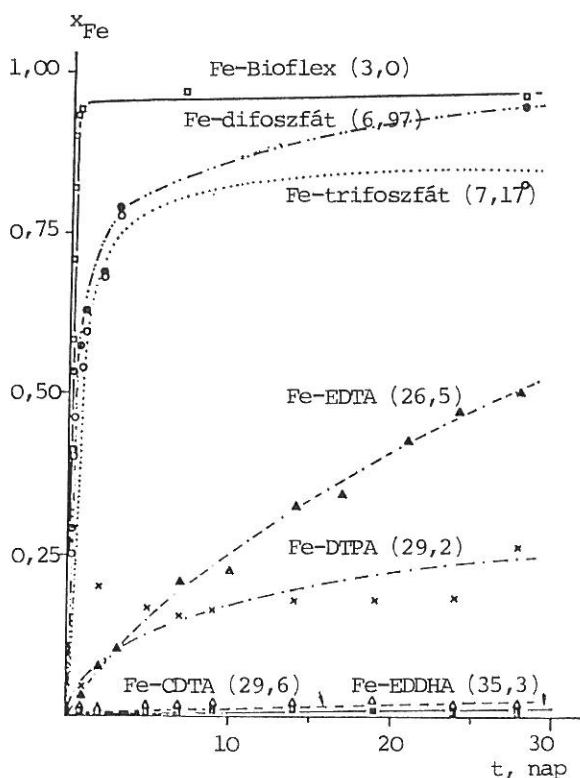
ahol: z = az adszorpciós aktív helyek száma, K_1 és K_2 = az egyes ionokra heterogén izotópcserével kapott izotermá-állandó. A többi jelölés azonos a [2/] egyenletben használtakkal.

Elvi alapokon kidolgoztunk egy modellt, amely arra szolgál, hogy abban az esetben is két részfolyamatként tudjuk értékelni külön-külön az adszorpciót és ioncserét, ha azokat kísérletileg nem különítjük el.



2. ábra

A talaj típusának hatása a ^{59}Fe megkötődésére. a/ Csernozjom talaj /pH = 8,16/;
b/ agyagos réti talaj /pH = 7,90/; c/ homoktalaj /pH = 5,10/



3. ábra

A komplexképző hatása a ⁵⁹Fe megkötődésére réti talajon. /A zárójelekben a komplexek stabilitási állandóinak logaritmusai szerepel./

Vizsgáltuk, hogy a szorbens fajtája és az oldat összetétele hogyan befolyásolja a folyamatok egyensúlyát. Az eredményeket a 2. és 3. ábrán mutatjuk be.

A 2. és 3. ábrák alapján látható, hogy mindkét tényezőnek jelentős befolyása van a határfelületi reakcióra. A szorbens hatása közismert, az oldat összetételének befolyása kevésbé. A komplexképző hatását a következő összefüggés alapján vehetjük figyelembe a komplexképző nagy feleslege esetén:

$$\frac{m}{V} \cdot \frac{y}{x} = \frac{1}{K} + \frac{K_S}{K} c_{\text{komp.}} \quad /5/$$

ahol: K_S = a komplex stabilitási állandója, $c_{\text{komp.}}$ = a komplexképző koncentrációja. K = állandó érték, ha c_1 és c_2 állandó.

A fentiek alapján kutatásainkat jellemzi, hogy olyan általános összefüggést keresünk, amelynél egyetlen egyenletbe tudjuk összefoglalni a különböző részfolyamatokat.

Ez az általános egyenlet alkalmas lesz bizonyos kísérleti adatok ismeretében a megoszlási egyensúlyuk számítására és a részfolyamatok elkülönítésére.

Irodalom

- FILEP Gy., KÓNYA J. és HARGITAI I-né, 1978. Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj-oldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával. III. Az ioncsere és az adszorpciós folyamatok kvantitatív elkülönítése nagyobb ionkoncentrációknál. *Agrokémia és Talajtan.* 27. 345-356.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1983a. A vas-(III)-komplex szorpciós folyamatainak tanulmányozása kalcium-bentoniton. Nemzetközi Kolloidkémiai Konferencia Eger '83. 82.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1983b. A vas-(III)-komplex szorpciós folyamatainak tanulmányozása kalcium-bentoniton. IV. Nemzetközi Kolloidkémiai Konferencia. Eger. 202-205.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1985. Vas-(III)-komplex és mangán-(II)-komplex határfelületi reakciójának tanulmányozása kalcium-bentoniton és talajon. *Acta Acad. Paed. Nyiregyhazienis.* 10/G. 41-46.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1987a. FeEDTA és csernozjom talaj kölcsönhatásának kinetikai tanulmányozása. A mezőgazdaság kemizálása. *Ankét. Keszthely.* 83-88.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1987b. Az ^{59}Fe EDTA és egy Ca-csernozjom talaj kölcsönhatásának kinetikai irányu értékelése. *Acta Acad. Paed. Nyiregyhazienis.* 11/G. 55-61.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1987c. Vas-(III)-komplex megkötődésének tanulmányozása csernozjom talajon. *Acta Acad. Paed. Nyiregyhazienis.* 11/G. 63-69.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1989a. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. II. Vas-(III)-difoszfát-komplex kölcsönhatása kalciumbentonittal és Ca-talajjal. *Agrokémia és Talajtan.* 38. 404-418.
- HARGITAINÉ TÓTH Á. és KÓNYA J., 1989b. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel III. Az ^{59}Fe (III)-EDTA és CaCO_3 -tartalmú talajok kölcsönhatásának kinetikai irányu értékelése. *Agrokémia és Talajtan.* 38. 419-428.
- KÓNYA J. és TÓTH B. 1971. *Iszledoványija processza koncentirovania produktov gvelinija na neorganicseszki szorbentah.* *Acta Phys. et Chim. Debr.* XVII. 149.
- KÓNYA J. és FILEP Gy., 1975. Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj-oldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával. I. Na-Ca és Na-Mg ioncsere-folyamatok mechanizmusának vizsgálata kis Na-koncentrációk esetén. *Agrokémia és Talajtan.* 24. 382-394.
- KÓNYA J. és FILEP Gy., 1978a. Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talajoldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával. II. Az ioncserével megkötött és a specifikusan adszorbeált Na-ionok mennyiségi értékelése kis Na-koncentrációk esetén. *Agrokémia és Talajtan.* 27. 65-76.
- KÓNYA J. és HARGITAINÉ TÓTH Á., 1982. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. I. Vas(III)-komplex szorpciós folyamatainak tanulmányozása kalcium-bentoniton. *Agrokémia és Talajtan.* 31. 357-370.
- KÓNYA J. és HARGITAINÉ TÓTH Á., 1983. Ioncserereakciók mechanizmusának tanulmányozása talaj /agyagásvány/ vizes oldat rendszerekben radioindikációs módszerrel. Az Ioncsere '83 szeminárium előadás kivonatai. *Balatonszéplak.* 31-32.
- KÓNYA J. és HARGITAINÉ TÓTH Á., 1984. Vas, mangán mikroelemek felületi folyamatai Ca-bentoniton és talajokon. A mezőgazdaság kemizálása. *Ankét. Keszthely.* 169-174.
- KÓNYA J. és HARGITAINÉ TÓTH Á., 1985. A mangán nyomelemtrágya szorpciójának mechanizmusa Ca-bentoniton. A mezőgazdaság kemizálása. *Ankét. Keszthely.* 248-253.

- KÓNYA, J. and HARGITAI TÓTH, Á., 1986. Separation of Exchange and Adsorption Processes in ^{45}Ca -bentonite/ $^{54}\text{Mn}^{2+}$ System. Abstract of 5th Symposium on Ion Exchange. 28-29.
- KÓNYA, J., SZABÓ, K. and NAGY, N. M., 1986. Ion Exchange Processes in Systems of Zn^{2+} and Ca-bentonite, Ca-soil or Ca-humate by Radioisotopic Labeling. Abstract of 5th Symposium on Ion Exchange. 60-61.
- KÓNYA, J., NAGY, N. M. and SZABÓ, K., 1986. The Study of the Ion Exchange Processes in Systems of Zinc Ions and Calcium. Bentonite, Clay, Soil, Humate and Sand by Radioisotopic Labelling Method. Reactive Polymers. 7. 203-209.
- KÓNYA, J., NAGY, N. M. and HÖGFELDT, E., 1989. Zinc-Calcium Exchange on Bentonite. Application of a Simple Three-Parameter Model. Acta Chem. Scand. 43. 612-614.
- M. NAGY N. és KÓNYA J., 1986a. Cink/ $^{65}\text{cink}$ heterogén izotópcseré vizsgálata cink-bentoniton. A mezőgazdaság kemizálása. Ankét. Keszthely. 265-271.
- M. NAGY N. és KÓNYA J., 1986b. Cink/ $^{65}\text{cink}$ heterogén izotópcseré vizsgálata bentoniton. Magyar Kémiai Folyóirat. 443-446.
- M. NAGY N. és KÓNYA J., 1987. Cink-nyomelemtartálya felületi folyamatai agyag-ásványon. A mezőgazdaság kemizálása. Ankét. Keszthely. 142-147.
- NAGY, N. M. and KÓNYA, J., 1988a. The Interfacial Processes between Calcium Bentonite and Zinc Ion. Colloid and Surfaces. 32. 223-235.
- M. NAGY N. és KÓNYA J., 1988b. Egyensúlyi folyamatok a kalcium-bentonit/cink-ion rendszerben. Magyar Kémiai Folyóirat. 94. 436-442.
- SINGH, R. P. and SAXENA, S. K., 1986. Sodium-Zinc Exchange Equilibria on Montmorillonite. Colloids and Surfaces. 17. 123.
- SINGH, R. P. and KUMARI, K., 1986. Calcium-Zinc Exchange Equilibria on Montmorillonite. Colloids and Surfaces. 20. 239.

Érkezett: 1991. január 15.