

Szénhidrogének gőzadszorpciója különféle talajokon

¹ MAKÓ ANDRÁS, ¹ MÁTÉ FERENC, ² MARTELLI GRAZIA és ² CIET PIETRO

¹ Pannon Agrártudományi Egyetem, Keszthely és

² Udinei Egyetem (Olaszország)

A környezetvédelmi kutatások során egyre fontosabbá vált a talajt és a talajvizet szennyező szerves vegyületek mozgásának és további sorsának vizsgálata. A talaj- és talajvízszennyezőként leggyakrabban előforduló szerves vegyületek többsége párolgó. A telítetlen talajzónában mozoghatnak önálló folyadékfázisként, vízben oldott állapotban és gőzfázisban. E szerves gőzök a talajrészecskéken erősen megkötődhetnek, ami által egyrészt csökken a páramozgás sebessége, másrészt az adszorbeált szerves vegyületek gyors bakteriális lebontásnak eshetnek áldozatul (SHOEMAKER et al., 1990).

A telítetlen talajzónát szennyező szerves vegyületek mozgási és átalakulási folyamatait leíró számos modell közül (ABRIOLA & PINDER, 1985; CORAPCIOGLU & BAEHR, 1987; SLEEP & SYKES, 1989) csak kevés foglalkozik az adszorpciós folyamatokkal (JURY et al., 1983; SHOEMAKER et al., 1990; CULVER et al., 1991) és e modellek is inkább becslésekre támaszkodnak. Hiányosak ugyanakkor a becslések igazolására szolgáló, a különböző típusú és nedvességtartalmú talajok szerves gőzadszorpciós sajátosságait vizsgáló kísérleti adatok.

A közleményünkben ismertetésre kerülő kísérleteinknek a modellalkotáshoz szükséges adatháttér bővítése volt a célja. Azt vizsgáltuk, hogy a talajainkat leggyakrabban szennyező szénhidrogének gőzadszorpcióját miként befolyásolja a szénhidrogének minősége, valamint az adszorbeáló talaj típusa.

A fizikai kémia elméleti szinten tárgyalja a gőzök adszorpcióját. Nagyobb gőznyomás mellett az adszorbensek felülete monomolekuláris rétegben telítődik az adszorptívummal. A nyomás további növelésével azután újabb és újabb, az előzőnél gyengébb erővel kötődő adszorpciós rétegek kialakulására van lehetőség. Telített páratérben, nagy gőznyomású folyadékok esetében a kisméretű talajkapillárisokban a gőzök nemcsak adszorbeálódhatnak, hanem cseppfolyósodnak is (kapillárkondenzáció). Gőzelegekből a komponensek különböző mértékben adszorbeálódhatnak. Általában a nagyobb móltömegű, magasabb forráspontú gázok és gőzök nagyobb mértékben adszorbeálódhatnak ugyanolyan körülmények között, mint a kis móltömegűek, alacsony forráspontúak (ERDEY-GRÚZ, 1972).

Munkánkban elsősorban a vízgőzadszorpcióval kapcsolatos talajfizikai kutatások módszertanára és eredményeire támaszkodhattunk, hiszen a gőzadszorpció vizsgálatok a múltban jórészt erre a területre korlátozódtak.

A vízgőzadszorpció vagy higroszkóposság, mint határfelületi jelenség a talaj fajlagos felületével, illetve a környező légtér relatív páratartalmával áll szoros összefüggésben. A talajtani gyakorlatban a jól definiált gőztenziójú térben, állandó hőmérsékleten mért higroszkópossági értékek alapján következtetnek a talaj fizikai féleségére, felhasználva, hogy a fajlagos felület elsősorban az agyagtartalom függvénye. Adott relatív páratartalmú légtereket különböző sók, illetve különféle töménységű savas oldatok feletti zárt térben állítanak elő (BAVER, 1956; BÚZÁS, 1993).

A vízgőzadszorpció mértékét az agyagtartalmon túl befolyásolja az agyagásványok minősége, a szervesanyag-tartalom, a talajaggregátumok nagysága. Módosíthatja az eredményeket a talajminták előzetes kiszárítása is (BAVER, 1956; DI GLÉRIA et al., 1957).

Mivel kísérleteinkben a különféle kőolajszármazékok gőzének megkötődését vizsgáltuk, az idevonatkozó szakirodalom áttekintése során is elsősorban a kőolajalkotóként leggyakrabban előforduló apoláros szerves vegyületek adszorpciójával foglalkoztunk.

Az agyagfrakció adszorpciók sajátosságainak értelmezéséhez fontosak azok a kutatások, melyek a különféle agyagásványokon a szerves folyadékok gőzeinek adszorpciójával foglalkoznak. BASILA (1961) amorf szilikátokon vizsgálta a p-xilol, toluol, benzol stb. gőzének megkötődését. A kötések erőssége a fenti sorrendben csökkent. Arra következtetett, hogy különböző erősségű hidrogénkötések alakultak ki a felszíni szilanol csoportok és a folyadékgőz molekulák között, mely kötésekben a gőzmolekulák voltak az elektron donorok, a felszíni szilanol csoportok pedig az elektron akceptorok. A további vizsgálatok megállapították, hogy a benzol molekula π elektronfelhője a felszíni szilanol csoportokkal csak gyenge hidrogénkötések létesítésére képes. A többi szerves folyadék lényegesen erősebb hidrogénkötéseket képez (PICKETT et al., 1970).

Agyagásványokon vizsgálva a különféle gőzkeverékek adszorpciók tulajdonságait azt találták, hogy a metanol-aceton gőzkeverék esetében az adszorpció helyekért való versengés alakult ki. A ciklohexán-aceton gőzkeverék esetében viszont a ciklohexán nem befolyásolta az acetongőz megkötődését (PICKETT et al., 1970). Benzol és metanol gőzének szilikátfelületeken való adszorpcióját tanulmányozta PENDLETON & ZETTLEMOYER (1984). A szilikátok adszorpciók kapacitása metanolra nagyobb volt, mint benzolra, illetve metanolra körülbelül hasonló volt, mint vízgőzre.

Számosan vizsgálták az agyagásványok minőségének hatását a gőzadszorpciók folyamatokra. THENG (1974; 1979) poláros és apoláros szerves vegyületek, szerves polimerek és a különféle agyagásványok kapcsolatát írta le. Megállapította többek között, hogy a dehidratált (magas hőmérsékleten szárított) mintákban az agyagásványok szilikát rácsai teljesen összeeshetnek, így az apoláros szerves gőzök esetleges rácsközi megkötése lecsökken vagy teljesen megszűnik

és a szorpció elsődlegesen a külső kristályfelületekre korlátozódik. Részben dehidratált vagy légszáraz talajokban inkább előfordulhat az apoláros szerves gőzök rácsközi megkötődése.

ORTEGO és munkatársai (1991) a montmorillonit adszorpciós folyamatait, a kialakuló kötéstípusokat foglalták össze. BREEN et al. (1987) különféle alkoholok gőzének montmorilloniton történő megkötődését vizsgálta. Azt tapasztalták, hogy a csökkenő mintamennyiséggel, illetve szemcsemérettel nő, a szénlánc növekedésével viszont csökken a megkötődés mértéke.

SAWHNEY & GENT (1990) két semleges, apoláros szerves vegyület gőzadszorpcióját hasonlította össze előzetesen kiszáritott kaolinit, illit és szmektit mintákon. Mivel röntgendiffrakciós vizsgálataik nem igazolták a vegyületek rétegrácsok közötti megkötődését, az agyagaggregátumok mikropórusaiba diffundáló szerves gőzök kapillárkondenzációjával magyarázták a szmektitminták feltűnően magas gőzadszorpcióját.

A talajok nedvesség-, szervesanyag- és agyagásvány-tartalmának és agyagásvány minőségének összefüggését a szerves vegyületek folyadékfázisból történő adszorpciós folyamataival az utóbbi évtizedek bőséges szakirodalma foglalja össze (HASSETT & BANWART, 1989; PIGNATELLO, 1989; ZIELKE et al., 1989), ám a szerves gőzadszorpcióra ilyen irányú vizsgálatot keveset találtunk.

A talajok szerves folyadékgőz adszorpciójával elsőként MITSCHERLICH (1901) foglalkozott, amikor benzol vagy amilalkohol telített gőzébe helyezte az előzetesen kiszáritott talajmintákat és így becsülte azok "külső felületét".

Később a szerves folyadékgőz megkötődés vizsgálata a talajfertőtlenítéssel kapcsolatosan került előtérbe. (A peszticidgőzök és a szilárd részecskék közti adszorpció igen fontos gyakorlati szempontból is, hiszen a talajfelszínről történő párolgási veszteségeket jelentősen csökkentheti.)

CHISHOLM & KOBLITSKY (1943) arról számoltak be, hogy a száraz talajok metil-bromid adszorpciója jóval nagyobb a nedves talajokénál. CALL (1957) az etilén-dibromid és a vízgőz adszorpciós helyekért történő versengését figyelte meg.

ONG & LION (1991) szerint a szerves gőzadszorpció néhány nagyságrenddel is képes megváltozni attól függően, hogy a kiszáritott talaj és a szántóföldi vízkapacitás állapotában lévő talaj nedvességtartalma között hogyan változtatjuk a minta víztelenítettségét.

CHIOU & SHOUP (1985) egyéb közel apoláros szerves folyadékgőzök talajon történő megkötődését vizsgálva szintén azt tapasztalták, hogy a vízgőzadszorpció visszaszorítja e vegyületek megkötődését. A talaj ásványi felületeiről - az ásványok és a víz igen erős dipólus kölcsönhatása következtében - a víz mintegy "kizárja" az apoláros szerves vegyületeket. Kellőképpen magas (90%<) relatív vízgőztartalom esetén az apoláros gőzök és vizes oldataik adszorpciós izotermáját hasonlóan találták. Ezek között a mérési körülmények között azt tapasztalták, hogy - a vizes oldatokhoz hasonlóan - az apoláros szerves gőzök megkötődése elsősorban a talaj szervesanyag-tartalmával áll szoros kapcsolat-

ban és a - közvetlenül mérhető, vagy a vízdoldhatóság, illetve az oktanol-víz megoszlási koefficiens (K_{ow}) alapján becsülhető - K_{oc} megoszlási koefficienssel jellemezhető.

ROY & GRIFFIN (1990) a fentiek alapján becsülték számos szerves vegyület gőzadszorpcióját. Feltételezték, hogy a talajlevegő átlagos relatív páratartalma 98-100 %. A gőzök megkötődését két részfolyamatra bontották, melyeket a becsült gőz-folyadék és a szilárd-folyadék megoszlási koefficienssekkel jellemeztek.

Egy másik irányzat szerint az apoláros szerves vegyületek gőzének megkötődése nedves talajokon sem becsülhető kizárólag a talaj szerves anyagára jellemző megoszlási koefficienssekkel. Az agyagásványok általi megkötés vizes rendszerekben is jelentős lehet, főként kis szervesanyag-tartalmú talajoknál (GARBARINI & LION, 1986; MINGELGRIN & GERSTL, 1983). Kis szervesanyag-tartalom esetén ugyanis az agyagásványok hidrofób sziloxán-felületeit nem fedik le a természetes humuszanyagok, így azok jobban résztvehetnek az apoláros vegyületek megkötésében (HASSETT & BANWART, 1989).

PENNEL és munkatársai (1992) különféle relatív páratartalmú agyagásványok és talajok p-xilol adszorpcióját hasonlították össze. Eredményeik azt mutatták, hogy az előzetesen kiszárított talajoknak a szerves folyadékok gőzeire vonatkozóan nagy volt az adszorpciós kapacitásuk és ez erősen korrelált az adszorbens talajok Brunauer-Emmet-Teller modellel kiszámított fajlagos felületével. Az apoláros szerves vegyületek nedves talajon történő megkötődését azonban együttesen határozta meg az ásványi felületek adszorpciója, a gáz-folyadék határfelületek adszorpciója, a szilárd felületeken adszorbeált vízbe való beoldódás és a talaj szerves anyaga általi megkötés. A telítetlen talaj gőzadszorpcióját befolyásoló legfontosabb paramétereknek a talaj nedvességtartalmát, fajlagos felületét és szerves-szén-tartalmát, valamint a megkötődő szerves vegyület gőznyomását és vízdoldhatóságát találták.

HASSETT & BANWART (1989) összefoglalták a talajok adszorpciós mechanizmusait, a lehetséges fellépő kötőerőket. A kialakuló kötések többfélék lehetnek: kemisorpció, ligandumcsere, dipólus-dipólus kölcsönhatások, dipólus-indukált dipólus kölcsönhatás, hidrogénkötések, π -kötések, töltésátvitel, Coulomb-féle elektrosztatikus erők általi kötések és a leggyengébbnek számító Van der Waals-féle erőkkel létesített kötések. Szerves vegyületek vizes oldataiban, vagy vízzel erősen telített talajokban felléphet ezentúl olyan hidrofób szorpció, melynek elsődleges hajtóereje az a nagy entrópiaváltozás, melyet az oldott anyag távozása jelent a vizes közegből (oldatból). Ilyen esetekben a szerves vegyületek kapcsolódása a talajok hidrofób szerves anyagához, illetve az agyagásványok szintén hidrofób sziloxán-felületeihez történik. Apoláros szerves vegyületek gőzadszorpciója során (kis nedvességtartalmú talajok esetén) a felsorolt kötőerők közül a Van der Waals-féle gyenge diszperziós kötőerők a meghatározóak.

BOLT és munkatársai (1986) összefoglalták a gőzfázisból történő adszorpciós mérési módszereket, sorra vették az adszorpciós folyamatokra ható folya-

dék-, talaj-, illetve környezeti paramétereket, kitérve az apoláros, semleges szénhidrogén vegyületek adszorpciójára is. A folyadékok fizikai-kémiai paraméterei közül kiemelten fontosnak ítélték azok polaritását. Tapasztalataik szerint az apoláros szerves szénhidrogén molekulák - a poláros molekulákkal szemben - nem képesek behatolni a duzzadó agyagok rétegrácsai közé. További fontos folyadék-paraméterként tárgyalták a molekulaméretet. A Traub-szabály értelmében apoláros felszínre történő adszorpció esetében egy homológ soron belül (ld. szénhidrogének) az adszorpció mértéke a molekulatömeg növekedésével nő (Van der Waals-féle erők növekedése). A környezeti paraméterek közül a talajok hőmérsékletét és nedvességtartalmát hangsúlyozták ki. Az adszorpcióra ható talajparamétereket vizsgálva megállapították, hogy a talajkolloidok mindig "konglomerát-szerűen", a hidroxidok, agyagok és humuszanyagok keverékeként találhatók a természetben. Fontos lenne ismerni az egyes kolloidális alkotók affinitását külön-külön a különféle szerves vegyületekhez, ám ez csak úgy lenne lehetséges, ha jól ismert szerkezetű és összetételű modellanyagokkal végeznének kísérleteket. Ilyen modellkísérletek alapján végezhetőek később a különféle talajok adszorpciós tulajdonságaira becslések.

A talajok adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatára LAFLEUR (1979) modell keveréksorokat szerkesztett. Kaolinit, homok és tőzeg különböző arányú keverékein mérte különféle peszticidek megkötődését és ezt összehasonlította a termőtalajok peszticid adszorpciójával. A keveréksorok segítségével kereste a kapcsolatot a mechanikai összetétel, a szervesanyag-tartalom és az adszorbeált peszticid mennyisége között.

A talajok elszennyezésében az egyik legjelentősebb szerves vegyületcsoport, a kőolaj és kőolajszármazékok gőzének megkötődéséről kevés az irodalmi adat. A kőolajszármazékok olyan szerves vegyületek komplex keverékei, melyek komponenseinek gőznyomása szobahőmérsékleten néhány nagyságrenddel is eltérhet egymástól.

A legtöbb közleményben elkülönítve vizsgálják egy-egy erősen párolgó alkotó vegyület gőzének megkötődését a talajokon. Szénhidrogén gőzkeverékek megkötődésének vizsgálatát légszáraz és mesterségesen szárított talajokon NYE és munkatársai (1984) végezték. A m-xilol és a n-dodekán különböző arányú keverékének adszorpcióját és deszorpcióját mérték különböző gőztelítettségek mellett. Vizsgálataik - többek között - azt mutatták, hogy a kisebb molekulatömegű m-xilol, illetve a m-xilolt nagyobb arányban tartalmazó gőzkeverékek gyorsabban adszorbeálódnak az agyagtartalmú talajokon, ám a n-dodekán erősebben kötődik a felületeken. Ezek a tapasztalatok egybevágóak a fizikai-kémia elmélettel, mely szerint a felületegységen adszorbeált anyag mennyisége annál nagyobb, minél nagyobb az adszorptívum koncentrációja, illetve nyomása (ld. m-xilol), a felületegységet elhagyó molekulák száma viszont annál kisebb azonos körülmények között, minél nagyobbak az adszorbens és adszorptívum között működő erők (ld. n-dodekán nagyobb molekulatömege következtében felépő nagyobb Van der Waals erők) (ERDEY-GRÚZ, 1972).

Anyag és módszer

Kísérleteinkben - amelyeket az F 013155 OTKA téma keretében végeztünk - célul tűztük ki különböző talajtípusok gőzadszorpciójának vizsgálatát. Ezen túlmenően modell talajkeveréksorokon is végeztünk adszorpciós méréseket abból a célból, hogy a talajok agyagtartalmának és agyagásvány minőségének gőzadszorpcióra gyakorolt hatását igazoljuk.

A kísérletekhez használt talajmintákat talajszelvény feltárásokkal - az Udinei Egyetem Földtudományi Intézete közreműködésével - részben Észak-Olaszországban (Friuli tartományban), részben Magyarországon gyűjtöttük. Olyan mintákat vontunk a vizsgálatokba, melyek lényegesen eltértek fizikai féleségükben, humusztartalmukban, agyagásvány összetételükben és/vagy sótartalmukban. A minták származási helyeit és néhány jellemző paraméterét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A talajkeveréksorok összeállításához részben nagy agyagtartalmú, kereskedelmi forgalomban lévő ásványi őrleményeket (bentonit, illit, kaolin), részben pedig közel humusztmentes altalajokat (lössz, homok) használtunk. Ezek származási helyeit és jellemző paramétereit is az 1. táblázatban mutatjuk be. A kísérletekbe vont ásványi őrlemények az agyagásvány-szerkezet szélsőséges típusait képviselik. A kaolinit (a kaolin fő agyagos komponense) kétrétegű agyagásvány, nem duzzadó, kis kationcserélő kapacitású. A tiszta illitet 2:1 típusú, nem duzzadó rétegrácsok építik fel, közepes kationcserélő kapacitású. A montmorillonit (a bentonit mintában) 2:1 típusú agyagásvány, erőteljes duzzadásra képes, nagy kationcserélő kapacitású. A paksi löszfalból származó löszminta a talajok porfrakcióját, a Salföldön gyűjtött, nagy tisztaságú kvarchomok pedig a homokfrakciót képviseli.

A 2. táblázatban a keveréksorok agyag/por/homok frakciók szerinti százalékos megoszlását ismertetjük. Két keveréksort képeztünk, az egyikben a bentonit, a másikban a kaolin minta adta az agyagfrakció zömét. (Az illitet eddig csak önálló mintaként vizsgáltuk, nem használtuk fel keveréksorok készítéséhez). A táblázatból látható, hogy a keveréksorokat úgy állítottuk össze, hogy - az összehasonlíthatóság kedvéért - mindkettőben hasonlóképpen csökkenjenek az agyagtartalmak. (Az I. keveréksor 7-9. eleme csak lösz- és homokmintát tartalmaz, valójában a II. keveréksor 7-9. elemének is tekinthető).

A mintákat szárítás és darálás után 2 mm-es szitán engedték át. A talajfizikai és talajkémiai paraméterek (1. táblázat) meghatározását a MÉM-NAK módszertani előírásai szerint (1980) a Fejér megyei Növényegészségügyi és Talajvédelmi Szolgálat Talajtani Laboratóriumában végezték.

A keveréksorok alapkomponenseinek agyagásványtani vizsgálatát a Veszprémi Egyetemen és az Udinei Egyetemen, a többi talajminta agyagásványtani vizsgálatát az Udinei Egyetemen végeztük röntgendiffrakciós mérés-technikával a teljes mintából és az agyagfrakcióból (WHITTIG, 1965; BRINDLEY & BROWN, 1980). Az agyagfrakció vizsgálatánál egy - az üledékvizsgálatoknál

1. táblázat
A talaj- és ásványi órlemény minták néhány jellemző tulajdonsága

(1) Minta jele	(2) Minta szárma- zási helye	(3) Talajtípus (FAO)	(4) Homok %	(5) Por %	(6) Agyag %	(7) Humusz %	pH	CaCO ₃ %	S-érték me/100g	Ca ⁺⁺ me/100g
KI	Kisúj- szállás	Gleyic Vertisols	3,9	46,7	49,4	3,71	5,92	0,0	35,76	28,25
KA	Karcag	Orthic Solonetz	11,1	54,7	34,2	2,05	8,86	0,1	21,98	11,40
NA	Nagyrécese	Orthic Luvisols	20,5	60,5	19,0	1,72	5,27	0,0	12,27	9,50
SZ	Százha- lombatta	Calcic Phaeosems	32,2	38,7	29,1	2,40	7,94	3,7	28,17	26,00
UD1	Udine (1)	Fluvis Gleysols	23,2	55,3	21,5	0,74	8,56	42,0	24,50	22,55
UD2	Udine (1)	Calcic Cambisols	14,0	57,3	28,7	0,72	8,14	28,0	31,96	27,77
UD3	Udine (1)	Chromic Luvisols	8,3	52,6	39,1	1,56	7,42	4,1	22,43	19,50
UD4	Udine (1)	Eutric Fluvisols	20,2	50,3	29,5	0,00	7,93	30,0	25,59	22,41
AQ1	Aquileia (1)	Cambic Arenosols	73,6	15,3	11,1	1,67	7,77	50,0	15,72	14,42
AQ2	Aquileia (1)	Mollic Solonchaks	46,0	37,3	16,7	1,83	8,18	38,7	19,73	12,63
BE	Mád	a) bentonit	0,6	31,7	67,7	0,00	9,63	0,9	34,92	21,73
KAO	Zettlitz (CZ)	b) kaolin	0,8	44,7	54,5	0,00	8,69	1,1	13,67	10,90
IL	Füzér- radvány	c) illit	4,8	39,2	56,0	0,00	6,95	0,7	15,65	10,71
LO	Paks	d) lösz	32,8	54,3	12,9	0,13	8,99	27,0	18,59	11,89
HO	Salföld	e) homok	96,2	2,1	1,7	0,01	8,73	0,3	0,77	0,66

2. táblázat
A talajkeveréksorok összetétele

(1) Minta jele	(2) Komponensek aránya			(6) Mechanikai összetétel, %		
	(3) Bentonit	(4) Lössz	(5) Homok	(7) Agyag	(8) Por	(9) Homok
<i>A. I. keveréksor</i>						
I/1.	1	0	0	67,7	31,7	0,6
I/2.	2	1	0	49,4	39,2	11,4
I/3.	2	1	1	37,5	30,0	32,5
I/4.	1	0	1	34,7	16,9	48,4
I/5.	1	1	1	27,4	29,4	43,2
I/6.	1	1	2	20,9	22,6	56,5
I/7.	0	1	0	12,9	54,3	32,8
I/8.	0	1	2	5,4	19,5	75,1
I/9.	0	0	1	1,7	2,1	96,2

	(10) Kaolin	(4) Lössz	(5) Homok	(7) Agyag %	(8) Por %	(9) Homok %
<i>B. II. keveréksor</i>						
II/1.	1	0	0	54,5	44,7	0,7
II/2.	7,12	1	0	49,4	45,9	4,7
II/3.	3,57	1	1	37,5	38,8	23,7
II/4.	1,66	0	1	34,7	28,7	36,6
II/5.	1,48	1	1	27,4	35,2	37,4
II/6.	1,38	1	2	20,9	27,5	51,6

az Udinei Egyetem Geokémiai Laboratóriuma által használt - egyszerűsített mintaelőkészítési eljárást alkalmaztunk, az alábbiak szerint.

Centrifugacsőbe mértünk 10 g légszáras mintát, majd 40 ml pufferoldatot (1 M NaAc, pH 5,0) adtunk hozzá. A mintát ultrahangos keverővel és rázással diszpergáltuk, majd a következő napig vízfürdőben, főzőlapon melegítettük, a méz teljes eltávolítása céljából. Másnap reggel újra összeráztuk és 15 percig centrifugáltuk 1500-as fordulatszámom. A szűrletet elöntöttük, a maradékot a centrifugacsőben 40 ml 1 %-os nátriumhexametáfoszfáttal a fenti módon összekevertük, majd az oldatot 5 percig 1000-es fordulatszámom centrifugáltuk. A szűrletet másik centrifugacsőbe átöntöttük és 1500-as fordulatszám mellett 15 percig centrifugáltuk. A szűrési maradék tartalmazta a 2 μ alatti frakciót, a szűrletet elöntöttük. A centrifugacsőben lévő agyagfrakcióhoz ezután 5 ml $MgCl_2$ -ot adtunk, összeráztuk, majd egy óra hosszat vízfürdőben, főzőlapon melegít-

tettük. Az oldatot 1500-as fordulatszámon 5 percig centrifugáltuk, a szűrletet elöntöttük. A cső alján lévő maradékot 2-3 alkalommal desztillált vízzel átmostuk és 1500-as fordulatszámon, 5 percig centrifugáltuk. A centrifugacső alján lévő, magnéziummal telített agyagfrakciót üveg tárgylemezre vittük, szárítószekrényben szárítottuk.

A tárgylemezre felvitt minták egy részét 300 és 500 °C-on kemencében kihevítettük, további részét glikolátorba helyeztük. Az izzítás és glikolos telítés időtartama 12 óra volt. A kezeletlen és különféleképpen kezelt minták diffrakcióját PHILLIPS PW 1390 röntgendiffraktométerrel mértük, Cu-anóddal előállított, Ni-szűrőn szűrt (Cu Ka: 1.54 Å) sugárzással [1° (2 Θ)/min].

A minták előzőekben ismertetett módon előállított agyagfrakciójának mértük a szerves gőzadszorpció során bekövetkező diffrakciós változásait az alábbi módon. Az üveg tárgylemezre felvitt agyagfrakciót szobahőmérsékleten, illetve 105 °C-on szárítószekrényben kiszárítottuk, illetve 300 és 550 °C-on hevítettük. Ezután a lemezeket egy hétre - a későbbiekben ismertetendő - szerves folyadékok gőzeinek páraterebe, exszikkátorba helyeztük. Az így kezelt mintákon a röntgendiffrakciós mérésekkel az esetleges duzzadási, vagyis a rácsközi gőzadszorpció jelenségek jelenlétét vizsgáltuk.

Gőzadszorpció vizsgálatainkat az alábbi szerves folyadékok gőzterében végeztük: kőolaj, kerozin, gázolaj és benzin. Kísérleteinkhez a kőolajat és a kerozint a MOL RT Fejlesztési Igazgatóságának Kenőanyag Kutatási Osztálya közvetítésével Százhalombattáról, a Dunai Finomítóból kaptuk, a gázolaj és a 92-es oktánszámú benzin kereskedelmi forgalomból származik. A folyadékok néhány jellemző paraméterét - irodalmi források és saját mérések alapján - a 3. táblázat mutatja be. A folyadékok kiválasztását - környezetvédelmi jelentőségükön túl - eltérő fizikai-kémiai paramétereik indokolták.

A gőzadszorpció méréseket - a szakirodalom által felsorolt (BOLT et al., 1986) egyéb lehetőségek (a nyomás és térfogat változásának automatikus regisztrálása az adszorpció folyamán; automatizált, a rendszer nyomásának változtatását lehetővé tevő mikromérlegek) hiányában - a talajfizikából ismert, higroszkóposági mérések mintájára végeztük, három párhuzamos ismétlésben. Az üvegcsiszolatos bemérőedényekbe tett talaj- és talajkeverék mintákat 105 °C-on kiszárítottuk. Az adszólút száraz mintákat a szerves folyadékot tartalmazó exszikkátorba helyeztük. Vízlégszivattyúval az exszikkátorban vákuumot állítottunk elő, a vákuumot folyamatosan fenntartottuk. A mintákat a szerves folyadékok páratereiben a tömegállandóság eléréséig (1 hétig) hagytuk, majd mértük a tömeggyarapodást.

Kiszámoltuk az egységnyi tömegű abszolút száraz minták által megkötött szerves folyadék-gőz mennyiségeket. Összehasonlítóképpen meghatároztuk a minták Kuron-féle higroszkóposágát BALLENEGGER & DI GLÉRIA (1962) szerint.

3. táblázat
A mérésekhez használt folyadékok néhány jellemző fizikai és kémiai tulajdonsága

(1) Folyadék paraméterek	(2) Folyadékok				
	(3) Benzin	(4) Kerozin	(5) Gázolaj	(6) Kőolaj	(7) Desztillált víz
a) szénatomszám	C ₅ -C ₁₁ ^a	C ₁₀ -C ₁₂ ^b	C ₁₂ -C ₁₉ ^a	C ₅ -(C ₅₇) ^a	-
b) kezdő és végforráspont (°C)	7-200 ^c	150-300 ^c	250-350 ^a	-	100 ^f
c) átlagos molekulatömeg	100 ^d	150-170 ^e	200-250 ^f	-	18 ^f
d) sűrűség (g/cm ³) (20°C)	0,71-0,82 ^c	0,78-0,82 ^c	0,82-0,90 ^c	0,70-0,90 ^a	0,998 ^f
e) viszkozitás (cP) (20°C)	0,35-0,50 ^g	1,15-1,40 ^g	2,64 ^h	42,10 ^h	1,00 ^f
f) dielektromos állandó (20°C)	2,0-2,5 ⁱ	2,0-2,5 ⁱ	2,0-2,5 ⁱ	2,0,-<3,0 ^j	80,4 ^f
g) vízdoldhatóság (mg/l)	100-300 ^k	3-13 ^g	<1 ^p	-	-
h) folyadék-levegő határfelületi feszültség dyn/cm (20°C)	20-22 ^k	23-32 ^l	25-35 ^m	24-38 ^c	72,6 ^m
i) folyadék-víz határfelületi feszültség dyn/cm (20°C)	50 ^k	47-49 ^l	46-49 ^m	50-55 ⁿ	-
j) telített gőznyomása (torr) (20°C)	200,0 ^g	2,4 ^g	10 ⁻⁵ -10 ^{-4f}	-	6,13 ^o

^a: BRUCKNER, 1990; ^b: ENDRÉDY & PÁSZTÓ, 1993; ^c:KERTAI, 1972; ^d: BAEHR, 1987; ^e: NYE et al., 1994; ^f: PERRY, 1968; ^g: SVOMA-HOLZIM, 1984; ^h: saját mérés (Höppler-féle reoviszkoziméterrel); ⁱ: YONG & RAO, 1991; ^j:YONG et al., 1992; ^k: HUNT et al., 1988; ^l: PANTAZIDOU & SITAR, 1993; ^m: SCHULTZ et al.,1977; ⁿ: CARY et al., 1989; ^o:DI GLÉRIA et al., 1957 (a Kuron-féle higroszkóposság mérés körülményei között mért gőznyomás); ^p: CONCAWE, 1979.

A mintákon megkötődő folyadék-gőz-mennyiségek közötti eltéréseket ezután statisztikai módszerekkel elemeztük. Egytényezős variancia-analízissel (SPP/PC + V3.0 1988., ONEWAY, Duncan-teszt) összehasonlítottuk egy-egy adott folyadék esetében a talaj- és ásványi őrlemény minták, valamint a talajkeverék-

sorok egyes elemeinek gőzmegekötését. Továbbá - ugyanezzel a módszerrel - összehasonlításokat végeztünk egy-egy adott talajminta esetében a különféle folyadékok adszorpciója között.

Többszörös variancia-analízis segítségével (SPP/PC +V3.0 1988., MANOVA), felhasználva a keveréksorokon mért nedvességtartalom eredményeket, folyadékonként vizsgáltuk az agyagtartalom és agyagásvány minőség együttes hatását a gőzadszorpcióra.

Az előzetes irodalmi ismeretek alapján a gőzadszorpciót feltételezhetően befolyásoló talajparaméterek bevonásával többváltozós regresszió-analízist végeztünk (SPP/PC+ V3.0 1988., Multiple regression, backward) abból a célból, hogy a szerves gőzadszorpcióra ható legfontosabb talajtulajdonságokat meghatározzuk.

Mivel a leglényegesebb talajparaméternek a minták agyagtartalmát találtuk, kétváltozós lineáris regresszió-analízissel (SPP/PC+V3.0 1988., Multiple regression, enter) vizsgáltuk - folyadékonként - a gőzadszorpció és a minták agyagtartalma közötti kapcsolat szorosságát.

4. táblázat

A talaj- és ásványi őrlemény minták ásványi összetétele

(1) Min- ta jele	(2) A minták főbb ásványi alkotói								
	(3) Mont- moril- lonit	(4) Illit- Mont- moril- lonit	(5) Illit	(6) Kao- linit	(7) Klo- rit	(8) Föld- pát	(9) Kvarc	(10) Kal- cit	(11) Dolo- mit
KI	++++	-	+	+	-	+	++	+	+
KA	-	+	++++	++	++	++	++++	-	-
NA	-	++	-	+++	++	+	++++	-	-
SZ	-	+	+	+	+	++	++++	++	+
UD1	-	++	-	-	+	+	++	++++	++++
UD2	-	++	-	-	++	-	++	+	++++
UD3	-	++	-	+++	+++	+	++++	-	-
UD4	-	++	-	++	++	+	+++	++	+++
AQ1	-	-	-	-	+	+	+++	++++	++
AQ2	-	+	-	+	+	+	++	++	++++
BE	++++	-	-	++	-	++	++++	+	+
KAO	-	-	+	++++	-	+	+	-	-
IL	-	-	++++	-	-	-	+++	-	-
LO	+	-	++	+	+	+	+++	++++	+++
HO	-	-	-	-	-	-	++++	-	-

+ -++++: az adott ásvány előfordulásának gyakorisága a mintában (megtalálható - igen nagy arányú alkotó)

Eredmények

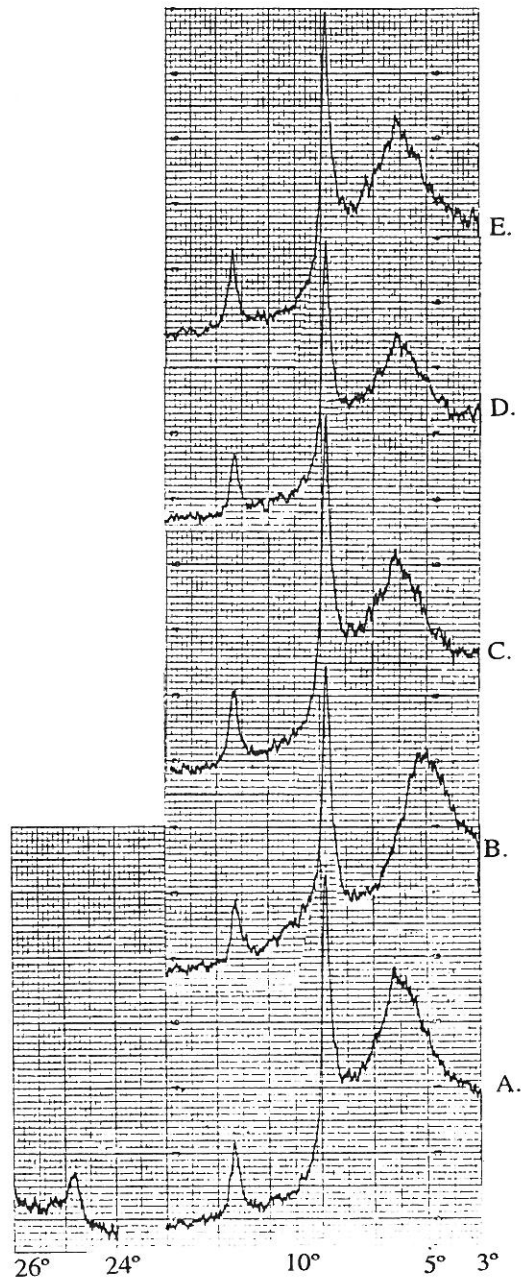
A talajok és ásványi őrlmények kvalitatív és félkvantitatív meghatározására szolgáló röntgendiffrakciós méréseink eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze. Az ásványi összetevők közül elsősorban az alkotó agyagásványok minőségére és arányára voltunk kíváncsiak. Nagy rácsközi adszorpcióra, duzzadásra képes montmorillonit tisztán a kisújszállási (KI) talajban találtunk, természetesen a bentonit (BE) mintában és - kisebb arányban - a paksi löszmintában (LO). Illit-montmorillonit közberétegzettség a legtöbb talajban előfordul. Nagy mennyiségű illit jellemzi a karcagi talaj (KA) agyagfrakcióját és, természetesen, az illit mintát (IL). Kaolinit a kaolin mintán (KAO) kívül nagy arányban fordul elő a nagyhorcsögi (NA) és az UD3 jelzésű Terra rossa talajban.

Az ásványi összetétel ismeretében a KI és BE jelzésű mintáknál volt leginkább várható a szénhidrogén molekulák esetleges rácsközi adszorpciója. Az 1. ábra mutatja be a KI jelű minta szobahőmérsékleten szárított agyagfrakciójának röntgendiffraktogramjait (a $2\Theta:3-16^\circ$ tartományban) telítés nélkül, benzinnel, kerozinnal és kőolaj gőzterében történő telítés, illetve etilén-glikolos duzzasztás után. A 2.-3. ábra ugyanezt mutatja (glikolos duzzasztás nélkül) 105°C -os és 300°C -os előzetes kiszáritás után telített talajok esetében.

Az 1. ábrán látható a montmorillonit $d = 1,42$ nm-es rácsávolságának $d = 1,7$ nm-re duzzadása a glikolos telítés hatására. Ugyanakkor a montmorillonit-csúcs "mozdulatlan marad", duzzadás, d -érték változás nem figyelhető meg a szerves szénhidrogén gőzökkel való telítés után. Hasonló a tapasztalat 105°C -os előzetes szárítás után is (2. ábra). Az ábrán egyben az is látható, hogy a 105°C -os szárítás hatására a minták rácsszerkezete még változatlan marad, adszorpciós tulajdonságaik nem változnak számottevően. A 3. ábra a montmorillonit rácsszerkezetének összeomlását mutatja. Az ábra tanúsága szerint az összeomlott rácsszerkezet diffraktogramja változatlan marad a szerves folyadék-gőzökkel való telítés után, a 300°C -on szárított minta tehát feltehetőleg semminemű rácsközi adszorpcióra nem képes.

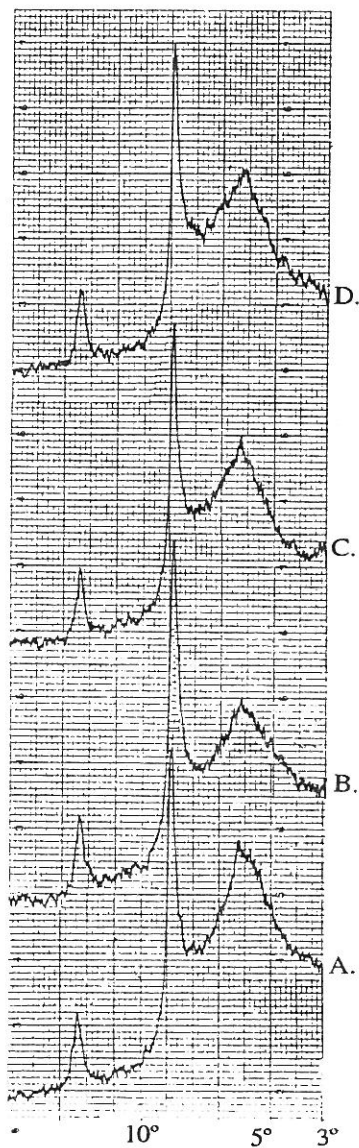
Gőzadszorpciós vizsgálataink eredményeit az 5.-6. táblázatban foglaljuk össze. Az 5. táblázatban (a talajkeveréksorok alapkomponenseit is adó) ásványi őrlmények és a talajminták gőzadszorpcióját hasonlítottuk össze egytényezős varianciaanalízissel. A mért gőzadszorpciós értékek melletti kisbetűk a táblázat egyes oszlopain (folyadékfésülésen) belüli összehasonlításra szolgáló Duncan-teszt jelölései. (A különféle betűkkel jelzett minták gőz megkötése az adott folyadékra vonatkoztatva a teszt alapján egymástól szignifikánsan eltérő [$P = 5\%$].) A táblázatban található nagybetűk a táblázat egyes sorain (mintákon) belüli, Duncan-teszttel történt összehasonlítás eredményei. (Adott talaj- vagy ásványi őrlemény minta igazolhatóan [$P = 5\%$] többet vagy kevesebbet kötött meg az eltérő betűvel jelölt folyadék gőzéből.)

A táblázat alapján levonható következtetések közül a következőket emeljük ki:



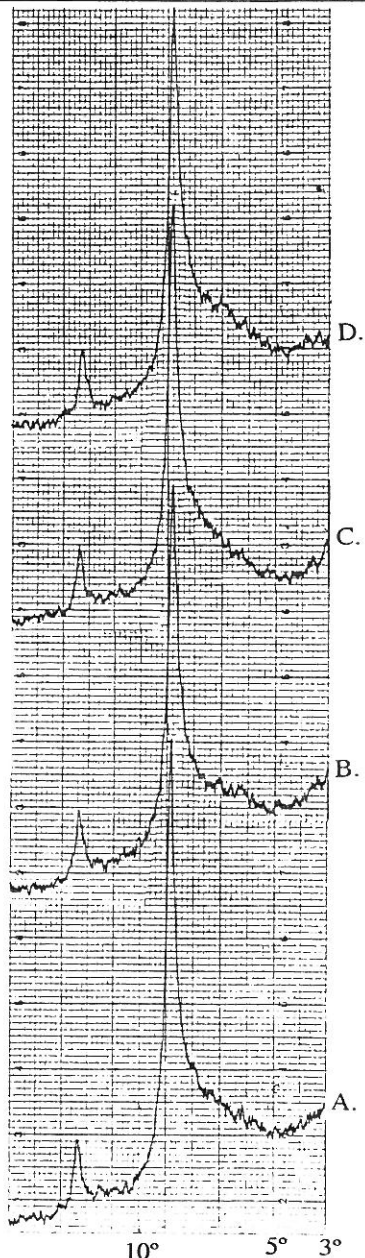
1. ábra

A KI jelű minta agyagfrakciójának röntgendiffraktogramjai (légszáraz minta)
A. Előzetes kezelés nélkül. B. Etilén-glikolos telítés után. C. Benzingőz telítés után.
D. Kerozingőz telítés után. E. Kőolajgáz telítés után



2. ábra

A KI jelű minta agyagfrakciójának röntgendiffraktogramjai (105 °C-on szárított minta) A. Előzetes kezelés nélkül. B. Benzingőz, C. Kerozingőz, D. Kőolajgőz telítés után



3. ábra

A KI jelű minta agyagfrakciójának röntgendiffraktogramjai (300 °C-on szárított minta) A. Előzetes kezelés nélkül. B. Benzingőz, C. Kerozingőz, D. Kőolajgőz telítés után

5. táblázat

A gőzadszorpciós vizsgálatok eredményei (talaj- és ásványi őrlemény minták)

(1) Minta jele	(2) Adszorbeált folyadék-gőz (g/100 g talaj)				
	(3) hy	(4) Gázolaj	(5) Kerozin	(6) Kőolaj	(7) Benzin
KI	3,146 c BC	3,374 a B	2,927 c C	2,294 b D	5,093 a A
KA	2,597 e B	2,467 d C	2,576 d B	1,787 d D	3,182 c A
NA	1,461 h C	1,605 e BC	1,704 f B	1,023 h D	2,391 de A
SZ	1,774 g B	1,646 e B	1,412 g B	1,018 h C	2,254 e A
UD1	1,059 i B	0,505 i D	0,576 j C	0,467 l D	1,637 f A
UD2	1,910 f B	0,767 h D	1,036 i C	0,814 j D	3,189 c A
UD3	3,693 a B	1,479 f E	2,081 e C	1,665 e D	5,166 a A
UD4	2,917 d B	0,965 g E	1,292 g C	1,094 g D	3,141 c A
AQ1	1,896 f A	0,459 i C	0,525 j C	0,469 l C	1,220 g B
AQ2	3,198 c A	0,968 g CD	1,083 hi C	0,893 i D	2,562 d B
Be	3,326 b B	3,232 b B	3,365 b B	2,435 a C	5,234 a A
KA	0,853 j E	1,427 f C	2,885 c B	1,198 f D	3,139 c A
IL	1,734 g E	2,581 c C	3,584 a B	2,019 c D	4,586 b A
LO	0,773 k B	0,917 g B	1,231 gh A	0,720 k B	1,390 g A
HO	0,051 l C	0,065 j C	0,105 k B	0,051 m C	0,265 h A

- a Kuron-féle higroszkóposságra (hy) a legnagyobb értéket (3,7 g/100 g) az UD3 jelű mintánál kaptuk, holott ez a minta nem is a legagyagosabb, az agyag-ásvány összetételéből sem erre következtetnénk, de még a humusztartalma sem a legmagasabb. A KI jelű minta ezen paraméterei pl. mind magasabbak, higroszkópossága viszont szignifikánsan kisebb (3,15 g/100 g). Ez a tapasztalat feltehetően az UD3 minta (Terra rossa) magas vas(hidr)oxid-kolloid tartalmával, annak nagyobb gőzmegkötésével magyarázható.

- A BE, IL, KAO jelű ásványi őrlemény minták agyagtartalma körülbelül azonos, humusztartalmuk nincs, tehát a higroszkóposságban mutatkozó igen nagyarányú eltérés (3,33; 1,73; 0,85 g/100 g) az alkotó agyagásványok minőségbeli különbségével magyarázható és jól követi az egyes agyagásványok teljes fajlagos felületének irodalmi értékeit (7. táblázat). (A teljes fajlagos felületen történő megkötődés a montmorillonit-tartalmú mintákon a rácsközi adszorpciót jelenti.)

- Érdekes összehasonlítani az AQ1 és a LO jelzésű minták higroszkóposságát. Az agyagtartalom és az agyagásvány-összetétel alapján azt várnánk, hogy a LO minta vízgőzadszorpciója legyen magasabb. Ám az AQ1 minta vízgőzmegkötése (1,9 g/100 g) a kis agyagtartalom és a duzzadó agyagásványok teljes hiánya ellenére igazolhatóan sokkal nagyobb nemcsak az LO jelű minta higroszkópossági értékénél (0,77 g/100 g), hanem túlszárnyalja az IL, KAO nagy agyagtartalmú, nem duzzadó agyagot tartalmazó minták higroszkópossági érté-

6. táblázat
A gőzadszorpciós vizsgálatok eredményei (talajkeveréksorok)

(1) Minta jele	(2) Adszorbeált folyadékfőz (g/100 g talaj)				
	(3) hy	(4) Gázolaj	(5) Kerozin	(6) Kőolaj	(7) Benzin
<i>A. I. keveréksor</i>					
I/1.	3,326 a	3,232 a	3,365 a	2,435 a	5,234 a
I/2.	2,545 b	2,487 b	2,763 b	1,898 b	3,916 b
I/3.	1,850 c	1,898 c	2,093 c	1,399 c	3,058 c
I/4.	1,690 d	1,768 d	1,824 d	1,245 d	2,567 d
I/5.	1,386 e	1,473 e	1,435 e	1,098 e	2,029 e
I/6.	1,072 f	1,161 f	1,180 f	0,867 f	1,614 f
I/7.	0,773 g	0,917 g	1,231 ef	0,720 g	1,390 f
I/8.	0,281 h	0,364 h	0,393 g	0,264 h	0,566 g
I/9.	0,051 i	0,065 i	0,105 h	0,051 i	0,265 h
<i>B. II. keveréksor</i>					
II/1.	0,853 a	1,427 a	2,885 a	1,198 a	3,139 a
II/2.	0,846 a	1,432 a	2,331 b	1,082 b	2,836 b
II/3.	0,700 b	1,162 b	1,910 c	0,871 c	2,041 c
II/4.	0,519 cd	0,964 c	1,671 d	0,738 d	2,026 c
II/5.	0,559 c	0,960 c	1,506 e	0,722 d	2,070 c
II/6.	0,475 d	0,801 d	1,306 f	0,578 e	1,645 d
<i>C. I-II. keveréksor</i>					
I/1.	3,326 a	3,232 a	3,365 a	2,435 a	5,234 a
I/2.	2,545 b	2,487 b	2,763 b	1,898 b	3,916 b
I/3.	1,850 c	1,898 c	2,093 d	1,399 c	3,058 cd
I/4.	1,690 d	1,768 d	1,824 ef	1,245 d	2,567 e
I/5.	1,386 e	1,473 e	1,435 hi	1,098 f	2,029 f
I/6.	1,072 f	1,161 f	1,180 j	0,867 g	1,614 gh
I/7.	0,773 h	0,917 g	1,231 j	0,720 h	1,390 h
I/8.	0,281 l	3,364 i	0,393 k	0,264 j	0,566 i
I/9.	0,051 m	0,065 j	0,105 l	0,051 k	0,265 j
II/1.	0,853 g	1,427 e	2,885 b	1,198 e	3,139 c
II/2.	0,846 g	1,432 e	2,331 c	1,082 f	2,836 d
II/3.	0,700 i	1,162 f	1,910 de	0,871 g	2,041 f
II/4.	0,519 jk	0,964 g	1,671 fg	0,738 h	2,026 f
II/5.	0,559 j	0,960 g	1,506 gh	0,722 h	2,070 f
II/6.	0,475 k	0,801 h	1,306 ij	0,578 i	1,645 g

keit is (1,73; 0,85 g/100 g). Ez a tapasztalat eddig még magyarázható is lenne azzal, hogy az AQ1 minta az LO, IL, KAO mintáknál nagyobb humusztartalmú és hogy az eltérést a humuszfrakció vízgőzmegekötése okozza. Ám a táblázatból az is kiderül, hogy az AQ1 jelű minta higroszkóposága magasabb a nála mind

agyagtartalomban, mind duzzadó agyagásvány-tartalomban, mind pedig humusztartalomban gazdagabb SZ és NA jelű minták higroszkóposágánál (1,77; 1,46 g/100 g). A jelenséget az AQ1 minta - tengeri üledéken kialakult Arenosol talaj felső humuszos szintje - igen magas mésztartalmával ($\text{CaCO}_3\%$: 50 %) és alacsony (0,05 %), de a higroszkóposág szempontjából feltehetően mégis számottevő összes sótartalmával tudjuk magyarázni.

- Érdekes még kiemelni az AQ2 minta higroszkóposágát. A minta korábbi tengerparti lagúna üledékén kialakult szoloncsák talaj felső humuszos rétegéből származik. Sem agyagtartalma, sem agyagásvány-összetétele, sem pedig humusztartalma nem indokolja kiemelkedően magas higroszkóposágát (3,2 g/100 g). Erre magyarázatot - a többi mintához mérten - magas (0,15 %) sótartalma adhat. A sóösszetételt mi nem elemeztük, de az irodalom szerint a tengerparti szoloncsák talajok sótartalmát nagyrészt kloridok (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2) és szulfátok (Na_2SO_4) alkotják (FEKETE, 1988). E sók - főként a MgCl_2 és CaCl_2 - erősen higroszkóposak, így a tengerparti szoloncsák talajok vízgőzadszorpciós képessége is kiugróan magas.

- A szerves folyadékgyözők adszorpciója láthatóan szorosabb kapcsolatot mutat a minták agyagtartalmával és humusztartalmával. A legmagasabb gőzadszorpciós értékek a nagy agyagtartalmú ásványi őrlemény mintákon, illetve a nagy agyagtartalmú talajokon mutatkoztak. Röntgendiffrakciós előkísérleteink szerint a szerves folyadékgyözők esetében nem tapasztalható rácsközi adszorpció, így az agyagtartalom és agyagásvány minőség gőzadszorpcióra történő együttes hatásának vizsgálatakor csak az agyagok külső felülete jöhet a megkötődés szempontjából számításba (7. táblázat). Magyarázatra szorul tehát az a tapasztalatunk, hogy a benzin, gázolaj és kerozin gőzének megkötődése mégis miért nagyobb a bentonit (BE) mintákon, mint az illiten (IL), hiszen agyagtartalmuk nagyon nem tér el egymástól, ezzel szemben külső fajlagos felületük - az illit javára - lényegesen. SAWHNEY & GENT (1990) vizsgálataik során hasonló jelenséget tapasztaltak és ezt úgy magyarázták, hogy a több mikroaggregátum-képzésre alkalmas szemektitek mikropórusaiban a kapilláris kondenzáció általi gőzmegekötődésre több a lehetőség.

- Ha a különböző folyadékok adszorbeálódó képességét kívánjuk összehasonlítani (5. táblázat, soronként), úgy azt tapasztaljuk, hogy szinte valamennyi

7. táblázat

A főbb agyagásvány-típusok fajlagos felületei (MARSHALL & HOLMES, 1979)

(1) Agyagásvány neve	(2) Fajlagos felület (m^2/g)	
	(3) Külső	(4) Teljes
a) Kaolinit	20	19
b) Illit	112	117
c) Montmorillonit	66	733

minta esetében a benzingőzök megkötődése a legnagyobb. Ennek legfőbb oka feltehetően a benzin nagy gőznyomása (3. táblázat). A nagy nyomású, benzingőzök által telített páratérből a minták nagyrészt kapillárkondenzáció útján kötik meg a gőzöket (ERDEY-GRÚZ, 1972). A kerozin és a gázolaj esetében, azok lényegesen kisebb gőznyomása miatt, a kapillárkondenzációra kevesebb a lehetőség.

A gőzadszorpció sorrendje általában benzin > kerozin > gázolaj > kőolaj. (A Duncan-tesztel történt értékelésbe a h_y értéket is belefoglaltuk. A higroszkóposan megkötött vízgőz mennyisége általában a megkötött benzingőz után következik a sorrendben.) Erre a sorrendre egyféle magyarázatot kínál a telített gőznyomás-értékek különbözősége (3. táblázat), de a részletes indokláshoz ismereteink még nem elegendők.

A kőolaj esetében feltehetően szintén fellép a kis móltömegű, nagy gőznyomású komponensek kapillárkondenzációja, ám ennek hatása lényegesen kisebb. Az adszorpció helyeken a legnagyobb móltömegű szénhidrogén molekulák kötődnek meg, melyek gőznyomása (koncentrációja a páratérben) kicsi. Ezzel magyarázható a kőolajgőzök legalacsonyabb mértékű adszorpciója a minták felületén.

A 6. táblázat a 2. táblázatban felsorolt talajkeveréksorok gőzadszorpcióit foglalja össze. A táblázat oszlopait egytényezős variancia-analízis segítségével (az 5. táblázatnál leírtakhoz hasonlóan) értékeltük. Az I. és II. keveréksor esetében külön-külön elmondható, hogy mindegyik folyadékgőz adszorpciója az agyagtartalom csökkenésével igazolhatóan csökken. Ha az I. és II. keveréksor elemeit együttesen értékeljük, azt tapasztaljuk, hogy az összes folyadék gőzének megkötődése az agyagtartalom és az agyagásvány minőség együttes hatásától függ. (Az agyagásvány minőségbeli különbségére legkevesbé a kerozin gőzadszorpciója érzékeny, leginkább a vízgőzadszorpció.) Az agyagtartalom és agyagásvány minőség együttes hatását igazolták ($P = 0,01\%$) azok a kéttényezős variancia-analízisek is, melyeket a keveréksorok elemeinek gőzadszorpció értékeit felhasználva minden folyadékra külön-külön elvégeztünk.

Az 1. táblázat talajparamétereinek vizsgálatbavonásával többváltozós lineáris regresszió-analízist végeztünk, backward eliminációs módszerrel, melynek eredményeit a 8. táblázatban közöljük. Az elemzést két csoportosításban végeztük el. Az egyik csoportban csak a humuszt többé-kevésbé tartalmazó talajminták tartoztak. A másik csoport a talajmintákon túl tartalmazta a keveréksorok humusztmentes komponenseit is. Tapasztalataink a következőkben foglalhatók össze:

- A backward eliminációs módszer az 1. táblázat talajparamétereinek közül általában az agyagtartalmat, humusztartalmat és a mésztartalmat választotta ki mint olyanokat, melyek kapcsolatba hozhatók a folyadékgőzök adszorpciójával.

- Az irodalmi adatoknak megfelelően az agyag- és humusztartalom valamennyi folyadékgőz esetében pozitív regressziós kapcsolatot mutat a gőzadszorpcióval. Az agyagtartalom legnagyobb hatását a benzingőzök adszorpciójára tudtuk kimutatni. A humusztartalom - a második mintacsoport higroszkó-

posságán túl - legerőteljesebben a gázolaj gőzeinek megkötődését befolyásolja. A mésztartalom pozitív regressziós kapcsolata csupán a higroszkópossággal és csak a második mintacsoportnál (talaj + alapkomponensek) volt igazolható. (Ez az igazolható pozitív hatás alátámasztja az AQ1 minta nagy higroszkóposságának az előzőekben a magas mésztartalommal történt részbeni indoklását.) A kerozin, gázolaj és kőolaj gőzeinél viszont a mésztartalom gőzadszorpcióra gyakorolt negatív hatását igazoltuk. Ez a negatív hatás a kerozin esetében a legnagyobb, a kőolajnál a legkisebb (a második mintacsoportnál nem kimutatható).

8. táblázat

A gőzadszorpció többváltozós regressziós egyenletci

(1) Adszorbe- álódó folyadékgyőz	(2) Regressziós egyenletek (u)	r ²	(3) F- pró- ba (v)	n
<i>A. Talajminták</i>				
a) hy	$y^{(z)} = 1,216 + 0,041(x_1)$	0,29	**	30
b) benzin	$y = 0,132 + 0,102(x_1)$	0,79	***	30
c) kerozin	$y = 0,771 + 0,030(x_1) + 0,162(x_2) - 0,018(x_3)$	0,88	***	30
d) gázolaj	$y = 0,202 + 0,030(x_1) + 0,411(x_2) - 0,014(x_3)$	0,90	***	30
e) kőolaj	$y = 0,116 + 0,034(x_1) + 0,133(x_2) - 0,006(x_3)$	0,88	***	30
<i>B. Talajminták + keverékkomponensek</i>				
a) hy	$y = -0,027 + 0,039(x_1) + 0,466(x_2) + 0,022(x_3)$	0,50	***	45
b) benzin	$y = 0,363 + 0,072(x_1) + 0,304(x_2)$	0,81	***	45
c) kerozin	$y = 0,505 + 0,046(x_1) - 0,041(x_2)$	0,89	***	45
d) gázolaj	$y = 0,120 + 0,039(x_1) + 0,314(x_2) - 0,012(x_3)$	0,85	***	45
e) kőolaj	$y = -0,044 + 0,033(x_1) + 0,173(x_2)$	0,86	***	45

(u) x_1 : agyag %; x_2 : humusz %; x_3 : CaCO₃ %; (v) **: P = 1 %; ***: P = 0,1 %;

(z) adszorbeálódó folyadékgyőz mennyisége (g/100 g)

A regressziós egyenletek a fenti paraméterekkel legkevésbé megbízhatóan a higroszkóposságot írják le. Ennek oka az, hogy az egyéb talajparaméterek (agyagásvány-tartalom, sótartalom, kicserélhető ionok, talajszerkezet stb.) a higroszkóposságot nagyobb mértékben befolyásolják, mint a többi folyadék megkötődését.

Végezetül - az eddigiek alapján a legfontosabbnak ítélt talajparaméternek - a minták agyagtartalmának és a gőzadszorpciónak regressziós kapcsolatát vizsgáltuk kétváltozós lineáris regresszió-analízissel. Eredményeinket a 4.-5. ábrákon mutatjuk be.

A 4/A-E. ábrákon folyadékonként ábrázoltuk az egyes mintacsoportok regressziós egyenleteit. Az adszorbensként szereplő mintákat öt csoportra osztottuk fel, mindegyik mintacsoportnak meghatároztuk az agyagtartalomtól függő lineáris regressziós kapcsolatát. Az öt mintacsoport a következő volt: (A) I. talajkeveréksor - a 7., 8., 9. számú keverék (bentonitot nem tartalmazó minták) kivételével; (B) I. talajkeveréksor - a 7., 8., 9. számú keverékkel együtt; (C) II. talajkeveréksor; (D) talajminták - a keveréksorok alapkomponeisei nélkül; (E) talajminták - a keveréksorok alapkomponeiseivel. Az ábrákból levonható tanulságok közül az alábbiakat emeljük ki:

- A Kuron-féle higroszkóposág regressziós görbéit vizsgálva (4/A. ábra) feltűnik, hogy a keveréksorok egyeneseinél a tengelymetszet értékei alacsonyak, a talajok egyeneseinél lényegesen magasabbak. Ez lényegében azt jelzi, hogy a talajok vízgőzadszorpciójánál jelentős az agyagtartalomtól független, egyéb paraméterek (humusztartalom, sótartalom, aggregálódás stb.) hatása, e paraméterek hatására tehát elméletileg az agyagot nem tartalmazó minták is higroszkóposak lehetnek. A görbék meredeksége viszont egyértelműen az agyagásvány-összetétellel hozható összefüggésbe: egységnyi agyagtartalom növekedés a rácsközi adszorpcióra is képes, montmorillonit-tartalmú (A) és (B) mintacsoportnál adja a legnagyobb, a csak kaolinitet tartalmazó (C) mintacsoportnál a legkisebb higroszkóposág növekedést.

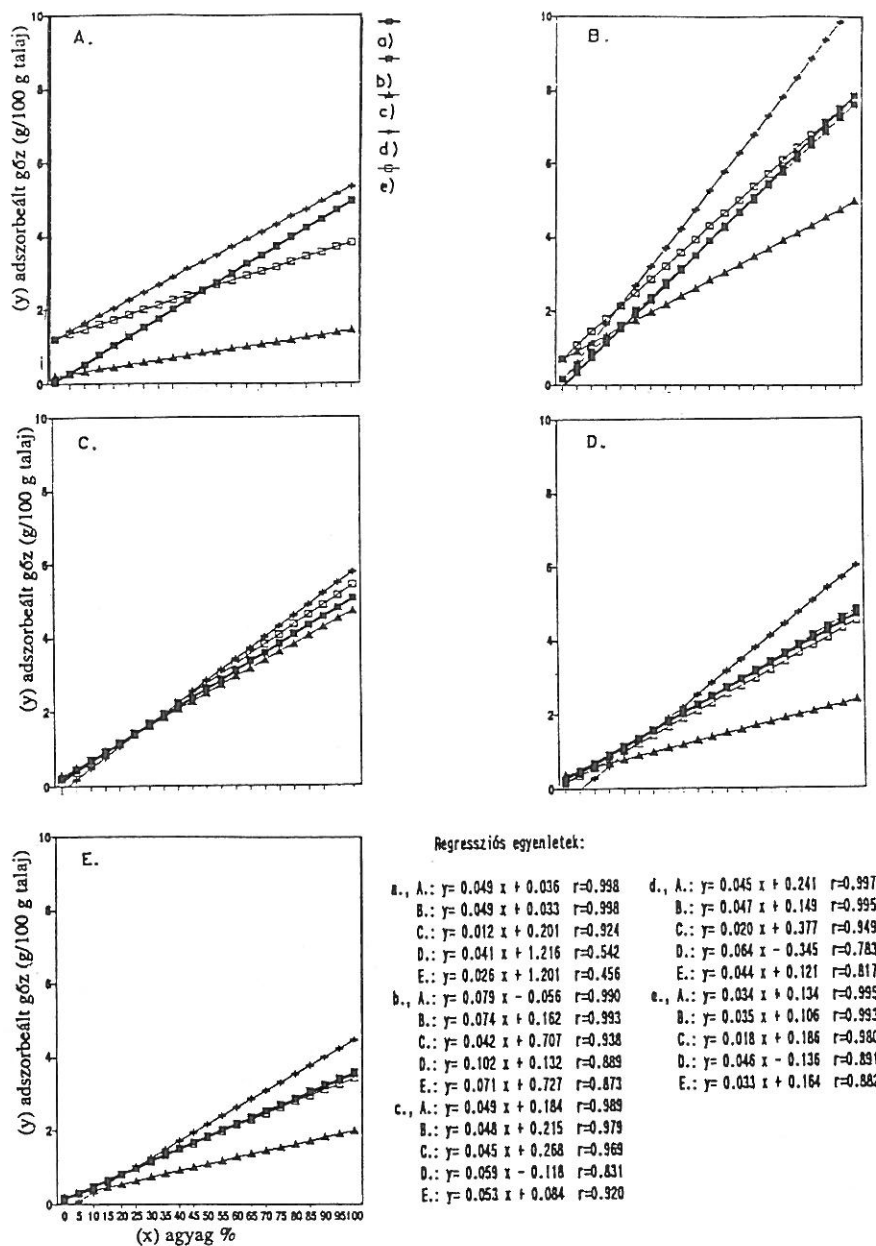
- Valamennyi szerves folyadékgőz esetében a (D) jelű (alapkomponeiseket nem tartalmazó talajok) mintacsoport regressziós görbéjének meredeksége volt a legnagyobb. Ennek a tapasztalatnak egyfajta magyarázata lehet, hogy a talajok agyagfrakciójának agyagásvány-összetételében az illit általánosan jellemző. A 7. táblázat tanúsága szerint viszont ennek külső felülete a legnagyobb, így a szerves gőzmegkötésre a legalkalmasabb. Tehát az egységnyi agyagtartalom növekedés ennél a mintacsoportnál általában egységnyi illittartalom növekedést is jelent, ami magyarázza a nagy gőzadszorpció növekedést.

Ehhez hasonlóan a kaolinit legkisebb külső fajlagos felületére vezethető vissza a (C) mintacsoport (valamennyi szerves folyadék esetében megfigyelhető) regressziós egyenleteinek legkisebb meredeksége.

Az 5/A-E. ábrán mintacsoportonként hasonlítottuk össze a különféle folyadékok gőzének agyagtartalomtól függő regressziós görbéit:

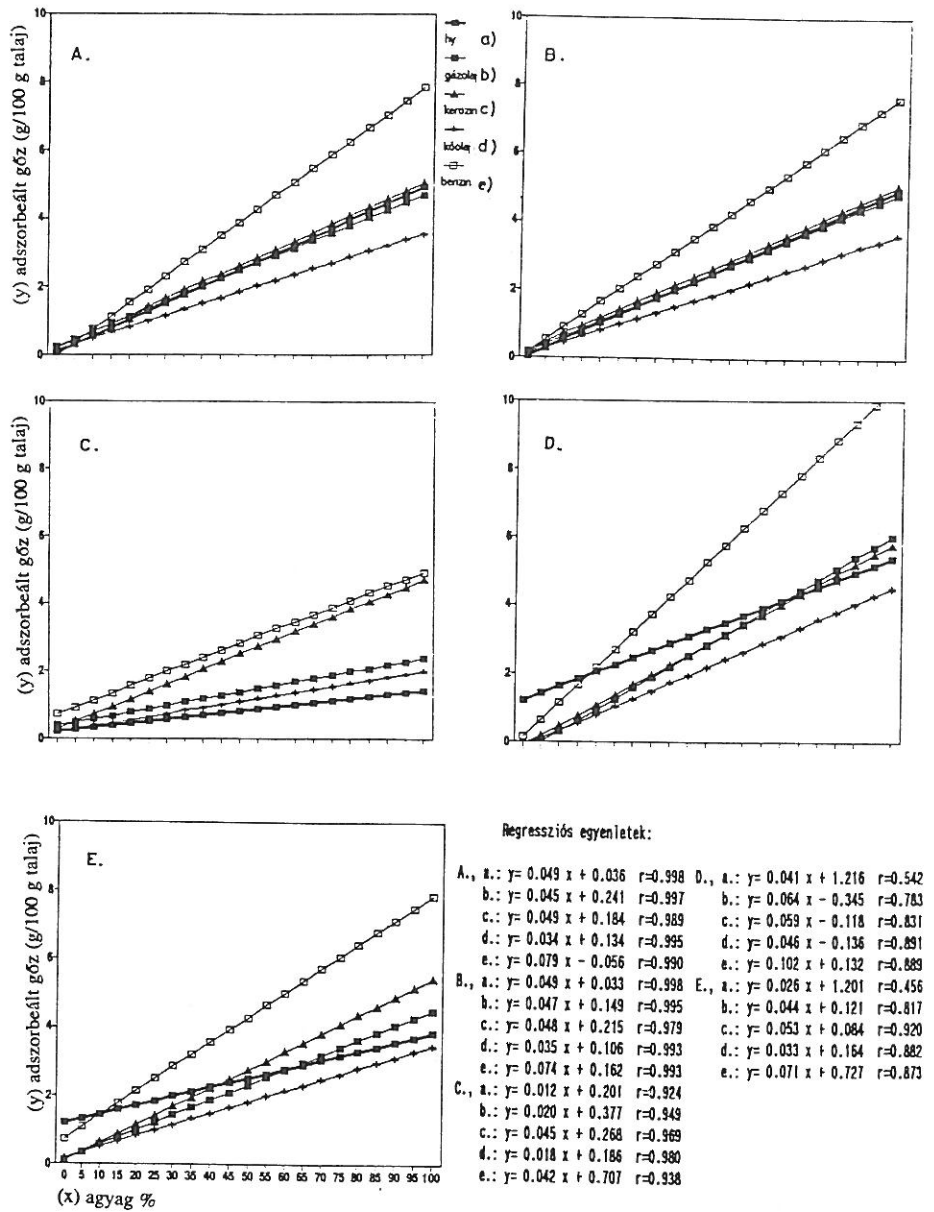
- Az agyagtartalom változására mindegyik mintacsoportnál a benzin gőzadszorpciója reagált a legérzékenyebben, ennek a regressziós görbéi a legmeredekebbek. A további meredekség-sorrend: kerozin > gázolaj > kőolaj. Az eredmények azt sugallják, hogy a regressziós görbék meredeksége (vagyis az egységnyi agyagtartalom növekedésre jutó gőzadszorpció növekedés) a folyadékok gőznyomásával áll összefüggésben.

- A vízgőz adszorpciójára nem érvényes a fenti megállapítás (regressziós görbéi a szerves gőzök adszorpciók görbéitől is jelentősen eltérnek).



4. ábra

A minták agyagtartalmának és gőzadszorpciójának összefüggése (adszorbeálódó folyadékként). A. Kuron-higroszkóposág (hy); B. Benzín; C. Kerózin; D. Gázolaj; E. Kőolaj gőzadszorpció. a) I. talajkeveréksor (-7., 8., 9.); b) I. talajkeveréksor (+7., 8., 9.); c) II. talajkeveréksor; d) Talajminták (-alapkategorizáltak); e) Talajminták (+alapkategorizáltak)



5. ábra

A minták agyagtartalmának és gőzadszorpciójának összefüggése (mintacsoportonként). A. I. talajkeveréksor (-7., 8., 9.); B. I. talajkeveréksor (+7., 8., 9.); C. II. talajkeveréksor; D. Talajminták (-alapkomponeensek); E. Talajminták (+alapkomponeensek). a) hy; b) Gázolaj; c) Kerozin; d) Kőolaj; e) Benzol.

Összefoglalás

A különféle talajtípusok és porózus kőzetek szerves gőzadszorpciójára vonatkozóan kevés adat áll rendelkezésre. Ugyanakkor a környezetünkbe kerülő, talajainkat szennyező szerves folyadékok jelentős hányada a talajban gőzfázisban található. Munkánk során alapvető ismereteket kívántunk szerezni a talajainkat leginkább veszélyeztető szénhidrogének gőzadszorpciójára vonatkozóan.

A hazai talajtípusokon végzett mérések eredményeit összevetettük néhány olaszországi talaj gőzadszorpciójával. Az agyagtartalom és agyagásvány minőség hatását a szilárd fázis gőzmegkötő képességére ásványi örleményekkel, illetve az ezek felhasználásával készített talajkeveréksorokkal vizsgáltuk. Röntgendiffrakciós mérésekkel tanulmányoztuk a táguló rétegrácsú agyagásványok esetleges rácsközi adszorpcióját.

A nyert adatok sokirányú értékelést tesznek lehetővé. Az eredmények közül az alábbiakat emeljük ki:

A duzzadó agyagásványokat tartalmazó minták a vizsgált szénhidrogén-gőzök molekuláival nem mutatnak rácsközi (belső felületeken történő) megkötődést. A szerves gőzadszorpció tehát az alkotó agyagásványoknak csupán a külső felületétől, annak nagyságától függ.

- Statisztikai elemzéseink szerint a különféle talajparaméterek közül az agyag-, a humusz- és a mésztartalom hozható szoros kapcsolatba a kiszáritott minták szerves gőzadszorpciójával.

- Humuszmentes minták esetében igen szoros összefüggést találtunk az agyagtartalom és agyagásvány minőség, illetve a szerves gőzök megkötődésének mértéke között.

- Tapasztalataink szerint a szénhidrogének gőznyomása a szerves folyadékok - gőzeik adszorpciója szempontjából - legfontosabb tulajdonsága.

Irodalom

- ABRIOLA, L. M. & PINDER, G. F., 1985. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds. 1. Equation development. *Water Resour. Res.* **21**. 11-18.
- BAEHR, A. L., 1987. Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning. *Water Resour. Res.* **23**. 1926-1938.
- BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J. (szerk.) 1962. Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- BASILA, M. R., 1961. Hydrogen bonding interaction between adsorbate molecules and surface hydroxyl groups on silica. *Journal of Chemical Physics.* **35**. 1151-1158.
- BAVER, L. D., 1956. *Soil Physics.* Wiley & Sons. New York.
- BOLT, G. H., 1986. *Interactions at the Soil Colloid - Soil Solution Interface.* Kluwer Academic Publ. Dordrecht.

- BREEN, C. et al., 1987. Vapor-phase sorption kinetics for methanol, propan-2-ol, and 2-methylpropan-2-ol on Al^{3+} -, Cr^{3+} -, and Fe^{3+} -exchanged montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*. **35**. 336-342.
- BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Monograph. No. 5. London.
- BRUCKNER GY., 1990. Szerves kémia I-II. Tankönyvkiadó. Budapest.
- BÚZÁS I. et al., 1993. Talaj és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv. 1. A talaj fizikai, vízgazdálkodási és ásványtani vizsgálata. INDA Kiadó. Budapest.
- CALL, F., 1957. Soil fumigation. IV. Sorption of ethylene dibromide on soils at field capacity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **8**. 137-142.
- CARY, J. W. et al., 1989. Observations of water and oil infiltration into soil: some simulation challenges. *Water Resour. Res.* **25**. 73-80.
- CHISHOLM, R. D. & KOBLITSKY, L., 1943. Sorption of methyl bromide by soil in fumigation chamber. *Journal of Economic Entomology*. **36**. 549-551.
- CHIOU, C. T. & SHOUP, T. D., 1985. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environmental Science and Technology*. **19**. 1196-1200.
- CONCAWE, 1979. Protection of groundwater from oil pollution. Rep. No. 3/79. The Hague.
- CORAPCIOGLU, M. Y. & BAEHR, A. L., 1987. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. 1. Theoretical considerations. *Water Resour. Res.* **23**. 191-200.
- CULVER, T. B. et al., 1991. Impact of vapor sorption on the subsurface transport of volatile organic compounds: a numerical model and analysis. *Water Resour. Res.* **27**. 2259-2270.
- DI GLÉRIA J. et al., 1957. Talajfizika és talajkolloidika. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- ENDRÉDY I. & PÁSZTÓ P., 1993. Fizikai-kémiai és biotechnológiai lehetőségek a talaj, a talajvíz szénhidrogén-szennyeződéseinek eltávolítására. *Magyar Kémikusok Lapja*. XLXII. 485-492.
- ERDEY-GRÚZ T., 1972. A fizikai kémia alapjai. Műszaki Könyvkiadó. Budapest.
- FEKETE J., 1988. Trópusi talajok. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- GARBARINI, D. R. & LION, L. W., 1986. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* **20**. 1263-1269.
- HASSETT, J. J. & BANWART, W. L., 1989. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publication. No. 22. 31-45. Madison.
- HUNT, J. R. et al., 1988. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis of mechanisms. *Water Resour. Res.* **24**. 1247-1258.
- JURY, W. A. et al., 1983. Behaviour assessment model for trace organics in soil. I. Model description. *J. Environ. Qual.* **12**. 558-564.
- KERTAI Gy., 1972. A kőolaj és a földgáz vegyi összetétele és keletkezése. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- LAFLEUR, K. S., 1979. Sorption of pesticides by model soils and agronomic soils: rates and equilibria. *Soil Science*. **127**. 94-101.
- MARSHALL, T. J. & HOLMES, J. W., 1979. *Soil Physics*. Cambridge University Press. Cambridge.

- MINGELGRIN, U. & GERSTL, Z., 1983. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual.* **12.** 1-11.
- MITSCHERLICH, E. A., 1901. Untersuchungen über die physikalischen Bodeneigenschaften. *Landw. Jahrb.* **30.** 360-445.
- NYE, P. H. et al., 1994. Volatilization of a multicomponent liquid through dry soils. Testing a model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58.** 269-277.
- ONG, S. K. & LION, L. W., 1991. Effects of soil properties and moisture contents on the sorption of trichloroethylene vapor. *Water Res.* **25.** 26-36.
- ORTEGO, J. D. et al., 1991. Interactions of montmorillonite with organic compounds - adsorptive and catalytic properties. *Chemosphere.* **22.** 769-798.
- PANTAZIDOU, M. & SITAR, N., 1993. Emplacement of nonaqueous liquids in the vadose zone. *Water Resour. Res.* **29.** 705-722.
- PENDLETON, P. & ZETTMLOYER, A. C., 1984. A study of the mechanism of micropore filling. II. Pore filling of a microporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science.* **98.** 433-446.
- PENNEL, K. D. et al., 1992. Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **26.** 756-763.
- PERRY, J. H., 1968. Vegyész-mérnökök kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó. Budapest.
- PICKETT, J. H. et al., 1970. Nuclear magnetic resonance measurements of line width, chemical shift, and intensity for molecules adsorbed on silica. *Separation Science.* **5.** 23-50.
- PIGNATELLO, J. J., 1989. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils.* SSSA Special Publication. No. 22. 45-80. Madison.
- ROY, W. R. & GRIFFIN, R.A., 1990. Vapor-phase interactions and diffusion of organic solvents in the unsaturated zone. *Environ. Geol. Water Sci.* **15.** 101-110.
- SAWHNEY, B. L. & GENT, M. P. N., 1990. Hydrophobicity of clay surfaces: sorption of 1,2-dibromoethane and trichloroethene. *Clays and Clay Minerals.* **38.** 14-20.
- SCHULTZ, J. et al., 1977. Surface properties of high-energy solids. *J. Coll. Inter. Sci.* **59.** 272-277.
- SHOEMAKER, C. A. et al., 1990. Analytical models of the impact of two-phase sorption on subsurface transport of volatile organics. *Water Resour. Res.* **26.** 745-758.
- SLEEP, B. E. & SYKES, J. F., 1989. Modelling the transport of volatile organics in variably saturated media. *Water Resour. Res.* **25.** 81-92.
- SVOMA, J. & HOLZIM, V., 1984. Protection of groundwater from oil pollution in the vicinity of airports. *Environ. Geol. Water Sci.* **6.** 21-31.
- Talajtani laboratóriumok módszerkönyve. 1980. MÉM-NAK kiadása, Budapest.
- THENG, B. K. G., 1974. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions.* Adam Hilger Ltd. London.
- THENG, B. K. G., 1979. *Formation and Properties of Clay-polymer Complexes.* Elsevier Sci. Publ. Co. Amsterdam.
- YONG, R. N. & RAO, S. M., 1991. Mechanistic evaluation of mitigation of petroleum hydrocarbon contamination by soil medium. *Can. Geotech. J.* **28.** 84-91.
- YONG, R. N. et al., 1992. *Principles of Contaminant Transport in Soils.* Elsevier. Amsterdam.

- WHITTING, L. D., 1965. X-Ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: *Methods of Soil Analysis. Part I.* (Eds.: BLACK, C. A. et al.) *Agronomy*, 9. 671-696.
- ZIELKE, R. C. et al., 1989. Adsorption and reactions of selected organic molecules on clay mineral surfaces. In: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils.* SSSA Special Publication. No. 22. 81-97. Madison.

Érkezett: 1994. szeptember 11.

Vapour Adsorption of Hydrocarbons on Various Soils

A. MAKÓ, F. MÁTÉ, G. MARTELLI and P. CIET

Pannon University of Agricultural Sciences, Keszthely (Hungary) and
University of Udine (Italy)

Summary

Studies on the migration, fixation and transformation of organic compounds polluting the soil and the groundwater have acquired ever greater importance both from the point of view of environmental protection and soil science. A significant proportion of the hydrocarbons most frequently occurring as pollutants are to be found in the soil in the vapour phase. These organic vapours may become strongly bound to soil particles, thus reducing the rate of vapour migration and enabling the adsorbed compounds to be decomposed rapidly by bacteria. Few data are available in the literature on the extent of fixation and on factors influencing this.

The present experiments were aimed at determining how the quality of the hydrocarbons and the soil type influence the vapour adsorption of the hydrocarbons polluting Hungarian soils.

The results of measurements carried out on Hungarian soil types were compared with the vapour adsorption of a number of Italian soils. The effect of clay content and clay mineral quality on the vapour-fixing ability of the solid phase was studied on ground minerals and on a series of soil mixtures prepared using these. X-ray diffraction measurements were used to study the possible interlattice adsorption of clay minerals with expanding layer lattices.

The data obtained (Tables 5 and 6) are suitable for complex evaluation. Special mention should be made of the following results:

- Samples containing swelling clay minerals do not exhibit interlattice fixation (on internal surfaces) with molecules of the hydrocarbon vapours tested (Figs. 1-3). Organic vapour adsorption thus depends only on the external surface and size of the clay minerals involved.

- Statistical analyses indicate that, of the various soil parameters, clay content, humus content and lime content are closely correlated with the organic vapour adsorption of dried samples (Table 8).

- In the case of humus-free samples a very close ($P = 0.01\%$) correlation was found between the clay content and clay mineral quality and the extent to which organic vapours are fixed.

- Experience shows that the vapour pressure of the hydrocarbons is the most important property of the organic liquids from the point of view of vapour adsorption (Fig. 5/A-E).

Table 1. Certain characteristic properties of soil and ground mineral samples. (1) Sample No. (2) Site of origin of sample. (3) Soil type (FAO). a) Bentonite; b) Kaolin; c) Illite; d) Loess; e) Sand. (4) Sand %. (5) Dust %. (6) Clay %. (7) Humus %.

Table 2. Composition of the series of soil mixtures. (1) Sample No. (2) Ratio of components. (3) Bentonite. (4) Loess. (5) Sand. (6) Mechanical composition. (7) Clay %. (8) Dust %. (9) Sand %. (10) Kaolin. A. 1st series of mixtures. B. 2nd series of mixtures.

Table 3. Characteristic physical and chemical properties of the liquids used in the measurements. (1) Liquid parameters. a) No. of carbon atoms; b) Initial and final boiling point, °C; c) Mean molecular mass; d) Density, g/cm^3 at 20°C; e) Viscosity, cP at 20°C; f) Dielectric constant at 20°C; g) water solubility, mg/l; h) Liquid-air interfacial tension, dyn/cm at 20°C; i) Liquid-water interfacial tension, dyn/cm at 20°C; j) Saturated vapour pressure, torr at 20°C. (2) Liquids. (3) Petrol. (4) Kerosine. (5) Diesel. (6) Petroleum. (7) Distilled water. (h) Own measurements using Höppler's rheoviscosimeter. (o) Vapour pressure measured under the measurement conditions of Kuron's hygrosopicity.

Table 4. Mineral composition of soil and ground mineral samples. (1) Sample No. (2) Major mineral components of the samples. (3) Montmorillonite. (4) Illite-montmorillonite. (5) Illite. (6) Kaolinite. (7) Chlorite. (8) Feldspar. (9) Quartz. (10) Calcite. (11) Dolomite. + -++++: Frequency with which the given mineral occurs in the sample.

Table 5. Results of vapour adsorption studies (soil and ground mineral samples). (1) Sample No. (2) Adsorbed liquid vapour, g/100 g soil. (3) hy. (4) Diesel. (5) Kerosine. (6) Petroleum. (7) Petrol.

Table 6. Results of vapour adsorption studies (soil mixture series). (1)-(7): see Table 5. A. 1st series of mixtures. B. 2nd series of mixtures. C. 1st and 2nd series of mixtures.

Table 7. Specific surfaces of major clay mineral types. (1) Name of clay mineral. a) Kaolinite; b) Illite; c) Montmorillonite. (2) Specific surface, m^2/g . (3) External surface. (4) Total surface.

Table 8. Multivariable regression equations of vapour adsorption. (1) Liquid vapour being adsorbed. a) hy; b) Petrol; c) Kerosine; d) Diesel; e) Petroleum. (2) Regression equations. (3) F test. A. Soil samples. B. Soil samples + mixture components. ^(u) x_1 : clay; x_2 : humus; x_3 : $CaCO_3$ %. ^{(v)**} $P = 1\%$; ^{***} $P = 0.1\%$. ^(z): Quantity of liquid vapour adsorbed, g/100 g.

Fig. 1. X-ray diffractograms of the clay fraction of sample KI (air-dry sample). A. Without preliminary treatment. B. After saturation with ethylene-glycol. C. After saturation with petrol vapour. D. After saturation with kerosine vapour. E. After saturation with petroleum vapour.

Fig. 2. X-ray diffractograms of the clay fraction of sample KI (sample dried at 105°C). A. Without preliminary treatment. B. After saturation with petrol vapour. C. After saturation with kerosine vapour. D. After saturation with petroleum vapour.

Fig. 3. X-ray diffractograms of the clay fraction of sample KI (sample dried at 300°C). A. Without preliminary treatment. B. After saturation with petrol vapour. C. After saturation with kerosine vapour. D. After saturation with petroleum vapour.

Fig. 4. Correlation between the clay content and vapour adsorption of the samples (for each liquid adsorbed). A. Kuron's hygroscopicity, hy. B. Petrol vapour adsorption. C. Kerosine vapour adsorption. D. Diesel vapour adsorption. E. Petroleum vapour adsorption. Horizontal axis: Clay %. Vertical axis: Adsorbed liquid vapour, g/100 g soil. a) 1st series of soil mixtures (-samples 7, 8 and 9); b) 1st series of soil mixtures (+ samples 7, 8 and 9); c) 2nd series of soil mixtures; d) Soil samples (-basic components); e) Soil samples (+basic components).

Fig. 5. Correlation between the clay content and vapour adsorption of the samples (for each group of samples). A. 1st series of soil mixtures (-samples 7, 8 and 9); B. 1st series of soil mixtures (+ samples 7, 8 and 9); C. 2nd series of soil mixtures; D. Soil samples (-basic components); E. Soil samples (+basic components). a) hy; b) Petrol; c) Kerosine; d) Diesel; e) Petroleum.