

A protonátmenettel járó felületi reakciók kinetikája talaj/vizesoldat rendszerekben

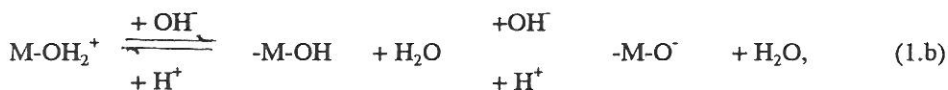
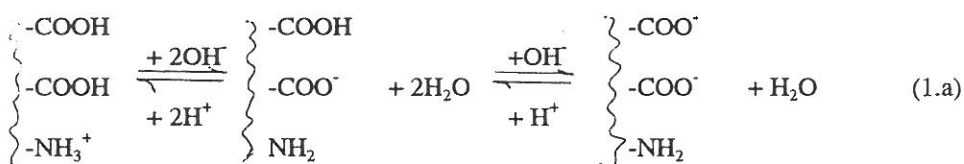
FILEP GYÖRGY és CSUBÁK MÁRIA

Agrártudományi Egyetem, Debrecen

A talaj szilárd fázisa, elektrokémiai nézőpontból, állandó (permanens) és változó (pH-függő) töltésű anyagokat tartalmazó rendszer. *Állandó negatív* töltések dominálnak a 2:1 típusú agyagásványok (a montmorillonit, illit, vermikulit) felületén, a kristályrács egyes helyein bekövetkezett $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, illetve $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ izomorf helyettesítés miatt. A változó, *pH-függő negatív* töltések pedig főként a humuszsavak $-\text{COOH}$ és fenolos $-\text{OH}$, valamint az ásványi kolloidok $-\text{AlOH}$, $-\text{FeOH}$, $-\text{SiOH}$ gyökeinek deprotonálódásával, *pozitív* töltések viszont az $-\text{AlOH}$, $-\text{FeOH}$, vagy az $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ csoportok további protonfelvételével keletkeznek.

A változó töltésű kolloidok (a huminsavak, Fe- és Al-hidroxidok, ill. oxid-hidroxidok, kovasavgélek, kaolinit) protonálódása vagy deprotonálódása elsősorban a közeg pH-jától, kisebb mértékben pedig az oldat sókoncentrációjától függ (VAN OLPHEN, 1963; COLEMAN & THOMAS, 1967; TALIBUDEEN, 1981; SING & UEHARA, 1986; FILEP, 1988).

A protonfelvétel és a protonvesztés egyszerűsített sémáját az (1.a) és (1.b) egyenlet mutatja:



ahol M (legtöbbször): Fe^{3+} vagy Al^{3+} . Az $-\text{M-OH} + \text{H}^+ \rightarrow -\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$ reakció lejátszódásának nagyon kicsi a valószínűsége (ARNOLD, 1978).

Az utóbbi 25 évben számos tanulmány jelent meg a talajkolloidok elektro-kémiai tulajdonságaival, közelebbről a felületi töltéssűrűség és a nettó töltés változását befolyásoló faktorok szerepével kapcsolatban (VAN RAIJ & PEECH, 1972; GALLEZ et al., 1976; PARKER et al., 1979; PYMAN et al., 1979; UEHARA & GILLMAN, 1981 és mások). A protonadszorpció és -deszorpció kinetikájának vizsgálatával azonban ez ideig csak néhány kutató foglalkozott (ONODA & DE BRUYN, 1966; ARINGHERI & PARDINI, 1983, 1985; SÜSSER, 1987).

A protonálódás/deprotonálódás kinetikai paraméterei (a folyamat sebességi állandója, a reaktáns vagy a reakciótermék koncentrációjának időbeni változása) szorosan összefüggenek a kolloidok tulajdonságaival. A leggyorsabb felületi reakciók a talajban néhány perc alatt, a gyors folyamatok néhány óra alatt, a lassú - az ásványok bomlásával járó - protolitikus reakciók pedig több nap/hét vagy hónap alatt játszódnak le (VAN RAIJ & PEECH, 1972; HENDERSHOT, 1978; KINNIBURGH, 1986). Az ilyen reakciók *kinetikai besorolása* (a reakciórend kísérleti meghatározása) legegyszerűbben az 1-2 perc alatt végbemenő igen gyors folyamatok alapján (HENDERSHOT, 1978), a sav- vagy bázispufferoló képesség időbeni változásának kvantitatív értékelése pedig a néhány óra alatt lezajló gyors kölcsönhatások vizsgálata alapján történhet (KINNIBURGH, 1986; SÜSSER, 1987).

Jelen közleményben a protonátmenettel járó felületi reakciók rendűségével és a talaj sav/bázis pufferképességének időbeli változásával kapcsolatos kutatásaink eddigi eredményeit ismertetjük.

Elmélet

A reakció rendűsége

Az oldat és a kolloidfelület közötti protonátmenetet kinetikusan másodrendűnek feltételezve (ARINGHERI & PARDINI, 1983), a *reaktánsok* (H^+ és OH^-) koncentrációjának (aktivitásának) időbeni változását a

$$\frac{d(H^+)}{dt} = -k'(R-O^-) \cdot (H^+), \text{ illetve } \frac{d(OH^-)}{dt} = -k''(R-OH) \cdot (OH^-) \quad (2)$$

összefüggés írja le, melyben $R-O^-$ és $R-OH$ a protonfelvételre, illetve deprotonálódásra képes felületi csoportok mennyisége, egységnyi felületre vagy egységnyi tömegre vonatkoztatva; k' és k'' pedig a sebességi állandó.

Ha a H^+ , illetve a OH^- aktivitása az aktív helyek mennyiségéhez képest kicsi, az $(R-O^-)$ és $(R-OH)$ konstansnak tekinthető, így a folyamatra a kinetikusan elsőrendű reakciók egyenletét lehet alkalmazni, vagyis

$$\frac{d(H^+)}{dt} = -k(H^+) \text{ és } \frac{d(OH^-)}{dt} = -k(OH^-) \quad (3)$$

ahol $k = k'(R-O^-)$, ill. $k = k''(R-OH)$. A (3) egyenlet integrált alakja:

$$(H^+)_t = (H^+)_o \cdot e^{-kt} \quad \text{vagy} \quad (OH^-)_t = (OH^-)_o \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

azaz az oldatbeli H^+ vagy OH^- kezdeti koncentrációja exponenciálisan csökken a reakció előrehaladásával.

A (4) egyenlet logaritmusos formája lehetővé teszi a sebességi állandó (k) kiszámítását:

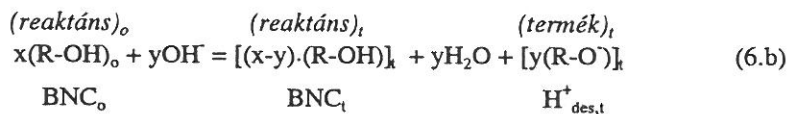
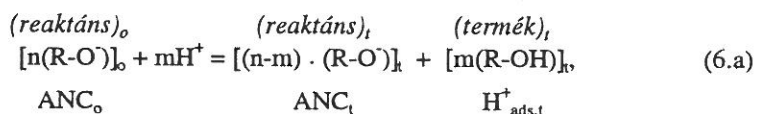
$$\ln (H^+)_t = \ln (H^+)_o - kt \quad (5.a)$$

$$\ln (OH^-)_t = \ln (OH^-)_o - kt \quad (5.b)$$

A $(H^+)_t$ vagy $(OH^-)_t$ aktivitást a megfelelő t függvényében ábrázolva, a kapott egyenes meredeksége a k értékét adja. *Jelölések:* a o index a reaktánsok kezdeti, a t index pedig a t időpontban mérhető koncentrációjukat, ill. aktivitásukat jelenti.

A talaj sav/bázis pufferkapacitásának időbeni változása

A szilárd felületen a protonmegkötésre és/vagy deprotonálódásra képes csoportok töltik be a reaktáns szerepét. Ha t időpontig az oldatból $m \cdot H^+$ mennyiségű proton adszorbeálódik, illetve $y \cdot OH^-$ lép a felülettel reakcióba, a szilárd fázis sav- vagy bázispufferoló kapacitása ($ANC = \text{acid neutralisation capacity}$, vagy $BNC = \text{base neutralisation capacity}$) ezzel arányosan csökken. A folyamat kinetikai megközelítéséhez a (6.a) és (6.b) egyenletben megfogalmazott, általánosított összefüggéseket használtuk:



Az egyenletekből kitűnik, hogy a reaktáns koncentrációja fokozatosan csökken, a terméké pedig növekszik, s a t időpontig adszorbeálódott proton mennyisége ($H^+_{\text{ads},t}$) nem más, mint

$$H^+_{\text{ads},t} = [m(R-OH)]_t = \text{ANC}_o - \text{ANC}_t = (H^+)_o - (H^+)_t$$

Ugyanígy:

$$H^+_{\text{des},t} = [y(R-O^-)]_t = \text{BNC}_o - \text{BNC}_t = (OH^-)_o - (OH^-)_t$$

ahol $(H^+)_o$ és $(OH^-)_o$, valamint $(H^+)_t$ és $(OH^-)_t$ a reagáló ion aktivitása az oldatban a folyamat kezdetén, ill. a t időpontban.

A sav/bázis pufferkapacitás adott idő alatti változását is pszeudo-elsőrendű reakciónak tekintve, a (6.a) és (6.b) egyenletben szereplő jelölések felhasználásával a következő összefüggéseket kapjuk:

A savsemlegesítő kapacitás változása: a reaktáns ($R-O^-$) koncentrációjára alapozva,

$$ANC_t = ANC_o \cdot e^{-kt} \quad (7.a)$$

a termék ($R-OH$) mennyiségének időbeli változására alkalmazva pedig,

$$(H^+_{ads})_t = ANC_o(1 - e^{-kt}) = ANC_o - ANC_o \cdot e^{-kt} \quad (7.b)$$

A bázissemlegesítő kapacitás változása: a reaktánsra felírva,

$$BNC_t = BNC_o \cdot e^{-kt} \quad (8.a)$$

s a reakciótermékre,

$$H^+_{des,t} = BNC_o(1 - e^{-kt}) = BNC_o - BNC_o \cdot e^{-kt}. \quad (8.b)$$

Anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz a Tiszántúlról és az Északi-középhegységéből származó, eltérő kötöttségű, humusztartalmú, adszorpciós kapacitású és bázistelítettségű talajokat használtunk. A légszáraz minták fizikai és kémiai jellemzőit a szokásos módszerekkel (BALLENEGGER & DI GLÉRIA, 1962), az adszorpciós kapacitást (T-értéket) pedig RICHARDS (1954) szerint határoztuk meg. Az adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

A reakciórend számításához szükséges kísérleteket ARINGHERI & PARDINI (1983) leírása alapján végeztük. Ennek megfelelően 15,0-15,0 cm³, 1 mol·dm⁻³ koncentrációjú NaCl-oldathoz (háttérelektrolit), rendre 1,0; 1,5; 2,0 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ koncentrációjú HCl, ill. NaOH-oldatot adtunk, majd a végtérfogatot desztillált vízzel 60 cm³-re egészítettük ki. Állandó kevertetés mellett, az elektrodegyensúly kialakulása után, az oldathoz 1,0-1,0 g talajt adtunk és 60 másod-

1. táblázat

A talajminták fontosabb fizikai és kémiai jellemzői

(1) Mintavétel helye	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	(2) K _A	(3) Hu %	(4) Fiz. agyag % (<0,02 mm)	y ₁	T (me/ 100 g)	T-S (me/ 100 g)
Telkibánya	5,45	4,35	45	1,71	54,0	14,4	17,68	7,48
Tyukod	5,98	4,85	66	5,63	42,3	14,9	39,40	11,48
Ökörítőfülpös	5,95	4,59	48	2,19	54,7	10,0	23,10	6,96
Novajdrány	5,97	5,37	59	4,01	53,4	14,3	20,10	8,87
Nagyhalász	4,50	4,00	62	4,16	69,2	38,0	35,58	21,10
Nagycserkesz	6,40	4,80	60	3,36	56,4	18,0	32,75	12,50

Megjegyzés: A mintavétel mélysége 0-20 cm volt, a tyukodi minta esetén 0-30 cm

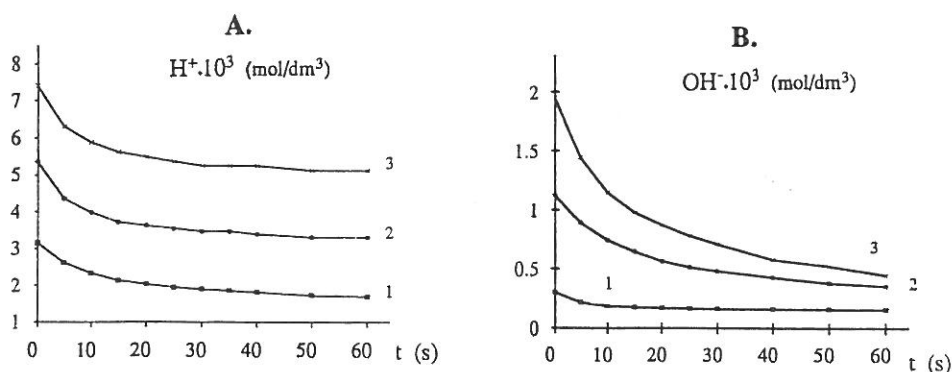
percig (a pH-idő adatpárokat 5-10 másodpercenként feljegyezve) követték a talajszuszpenzió pH-jának változását. Lúgos közegben, a CO_2 eltávolítása és távoltartása céljából a rendszeren N_2 gázt áramoltattunk át.

A talajok *sav/bázis pufferoló képességének* kinetikai vizsgálatokor pedig, a talajszuszpenzió pH-jának egy kijelölt értéken tartásához szükséges, időben változó sav-, illetve bázismennyiséget regisztráltuk (*pH-sztat titrálás*). Ekkor a minták 5,0 g-os részleteihez 50-50 cm^3 desztillált vizet adva, 20 perces előkeverés után, savas tartományban végzett titrálás esetén $\text{pH} = 3,0$ lúgos tartományban pedig $\text{pH} = 10,0$ -re állítottuk be a szuszpenzió pH-ját $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, illetve $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH oldattal. A reakciót 5 órán (300 percen) keresztül követték úgy, hogy a sav, ill. a bázis szükség szerinti pótlásával biztosítottuk az állandó pH-értéket.

A fenti pH-értékek kiválasztása azzal indokolható, hogy a kísérlet folyamán az oldatban olyan nagy legyen a H^+ - vagy OH^- -aktivitás, amelyik a talajban csak extrém esetekben fordulhat elő, s a különböző reakcióképességű funkciós csoportokon a protonmegkötés, ill. protonleadás viszonylag rövid idő alatt megtörténik.

Eredmények és értékelés

A *reakció rendűségének* vizsgálatokor, különböző kezdeti H^+ és OH^- aktivitásokat alkalmazva kitévnik (1A és 1B ábra), hogy a kiindulási H- és OH-ion aktivitás az első kb. 20 másodpercben exponenciálisan csökken, majd a változás lassul. A mért adatokat az (5.a) és (5.b) egyenletnek megfelelően ábrázolva, majd az egyenletek tengelymetszetéből a kezdeti (H^+)₀, ill. (OH^-)₀ aktivitásokat, a meredekségéből pedig a *k* sebességi állandókat kiszámítva látható (2. táblázat), hogy a mért (a_0) és a számított (a'_0) kezdeti H^+ - vagy OH^- -aktivitások kü-



1. ábra

A protonátmenet időbeni változása különböző kezdeti H^+ - és OH^- -aktivitások esetén (Ökörítőfülpös). A. Protonbevétel (1: $1,0 \text{ cm}^3$, 2: $2,0 \text{ cm}^3$, 3: $3,0 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl). B. OH-bevitel (1: $1,0 \text{ cm}^3$, 2: $2,0 \text{ cm}^3$, 3: $3,0 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH)

2. táblázat
Az elsőrendű kinetikai egyenlet paramétereit különböző
H⁺- és OH⁻-ion koncentrációk esetén

(1) Mintavételi hely	H ⁺				OH ⁻			
	a _o ·10 ³	a' _o ·10 ³	$\frac{a_o - a'_o}{a_o}$	k·10 ²	a _o ·10 ³	a' _o ·10 ³	$\frac{a_o - a'_o}{a_o}$	k·10 ²
Telkibánya	3,16	2,70	0,15	0,64	0,37	0,27	0,26	0,58
	5,62	4,99	0,11	0,56	1,43	1,10	0,23	0,35
	7,59	6,50	0,14	0,28	1,99	1,44	0,27	0,25
Tyukod	2,59	1,93	0,25	3,60	0,37	0,31	0,16	3,51
	4,47	3,41	0,24	2,62	0,98	0,85	0,13	2,73
	5,62	4,14	0,26	1,71	1,48	1,30	0,12	2,28
Ökörítőfülpös	3,16	2,63	0,17	1,26	0,14	0,12	0,17	6,00
	5,37	4,31	0,20	0,87	1,12	0,96	0,15	2,49
	7,41	6,29	0,15	0,70	1,95	1,57	0,19	2,78
Novajdrány	3,16	2,70	0,15	1,10	0,27	0,17	0,13	5,25
	4,57	3,88	0,15	0,72	0,97	0,75	0,22	3,36
	6,46	5,57	0,14	0,59	1,73	1,42	0,18	2,82
Nagyhalász	3,16	2,92	0,08	0,87	0,72	0,64	0,11	5,30
	4,57	4,30	0,06	0,56	1,59	1,40	0,12	5,10
	7,24	6,63	0,08	0,55	2,57	2,32	0,10	3,00
Nagycsérkesz	2,40	1,85	0,23	3,63	1,74	1,43	0,07	2,34
	3,63	2,85	0,21	1,96	2,40	2,20	0,05	1,11
	4,68	3,76	0,20	0,91	3,55	3,18	0,06	1,23

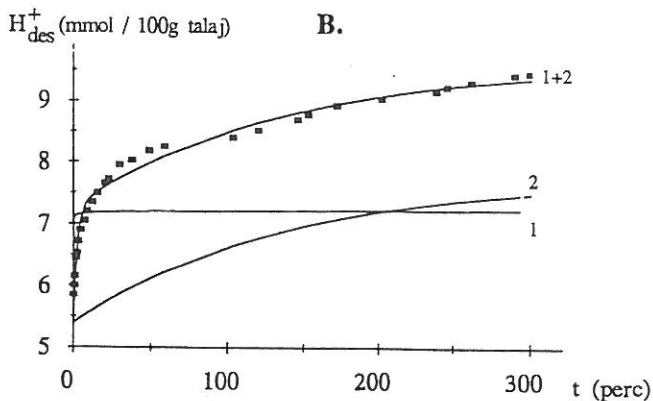
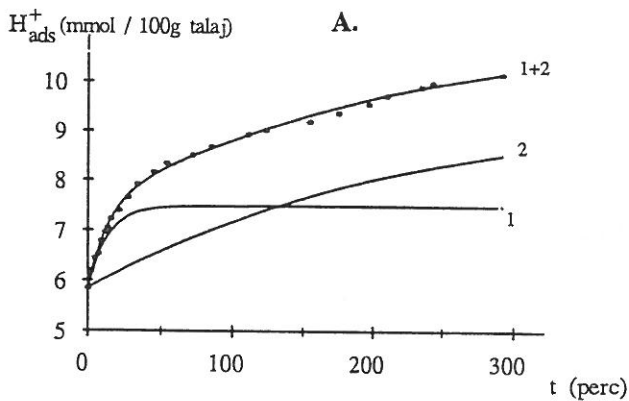
a_o: a talajszuszpenzióban mért kezdeti H⁺-, ill. OH⁻-aktivitást (mol·dm⁻³); a' _o: pedig a számított kezdeti H⁺-, ill. OH⁻-aktivitást (mol·dm⁻³) jelenti; k: a folyamat sebességi állandója (s⁻¹)

lönbségének a mért kiindulási koncentrációhoz viszonyított aránya: (a_o-a' _o)/a_o, a kísérleti hibák határára belül független a kezdeti aktivitásoktól, azaz a reakció kinetikusan pseudo-elsőrendűnek tekinthető (ERDEY-GRÚZ & SHAY, 1964). A k sebességi állandók értéke viszont csökkent a kiindulási H⁺- és OH⁻-aktivitások növekedésével, ami arra utal, hogy nagyobb terheléseknél két vagy több eltérő sebességű párhuzamos reakció megy végbe.

Mivel a talaj heterogén felületű porózus rendszer, a pH-függő negatív töltések reakcióképességét a felületelemek, ill. a funkciócsoportok hozzáférhetősége - térbeli helyzete - is nagymértékben befolyásolja (VAN OLPHEN, 1963). Feltételezhető, hogy kis kezdeti H⁺- és OH⁻-aktivitásnál csak a kolloidrezszenkék könnyen megközelíthető változó töltéseinek gyors protonfelvétele/protonvesztése játszódik le. Ha nő a H⁺ és OH⁻ kezdeti aktivitása, a felületek mind nagyobb hányada lesz reakcióképes, vagyis a nehezebben megközelíthető és kevésbé reaktív csoportok is reakcióba lépnek. Mivel a proton a nehezebben meg-

közeliíthető reakcióhelyekhez lassabban jut le, a H^+ vagy OH^- induló aktivitásának növekedésével nagyobb lesz a lassabb reakciók részaránya, s csökken a nettó reakcióra számított sebességi állandó.

A sav-bázis pufferképesség időbeni változása. Az eredetileg 4,15-6,45 pH-jú talajokban a változó töltésű helyek egy része protonált, más része deprotonált állapotban van, s ezek reakcióképességük sorrendjében képesek az oldat protonjaival vagy OH^- -ionjaival reagálni. A viszonylag rövid (300 percig tartó) kísérleti idő alatt lejátszódott sav-bázis reakciókat gyors protoncsere folyamatoknak tekinthetjük. Az időegység alatti pufferoló hatás - mint azt a 2. ábra 1+2 jelű görbéje is mutatja - eleinte nagy, az idő előrehaladtával azonban fokozatosan csökken.



2. ábra

pH-sztatitációs görbék (Ökörítőfülpös). A. Savas titrálás (pH=3,0). B. Lúgos titrálás (pH=10,0). 1: A gyorsabb részfolyamatra jellemző; 2: a lassabb részfolyamatra jellemző; 1+2: a nettó reakciót mutató titrálási görbe

A görbéket leíró - a (7.b) és (8.b) összefüggésen alapuló - egyenletekben figyelembe kell venni, hogy a pH=3,0 és pH=10,0 állapot eléréséhez a talajszuszpenziókhöz különböző, a talaj tulajdonságaitól függő mennyiségű savat, ill. lúgot kell adni, valamint azt, hogy mind a savas, mind a lúgos terhelések esetén a görbe legalább két eltérő meredekségű (különböző sebességű folyamatokat reprezentáló) szakaszra bontható. Ennek megfelelően, a protolitikus reakciók kinetikai egyenlete:

$$\begin{aligned} H^+_{ads,t} \text{ (mmol/100 g)} &= \\ &= (ANC_{o,1} - ANC_{o,1} \cdot e^{-k A_1 t}) + (ANC_{o,2} - ANC_{o,2} \cdot e^{-k A_2 t}) + konst_A \end{aligned} \quad (9.a)$$

$$\begin{aligned} H^+_{des,t} \text{ (mmol/100 g)} &= \\ &= (BNC_{o,1} - BNC_{o,1} \cdot e^{-k B_1 t}) + (BNC_{o,2} - BNC_{o,2} \cdot e^{-k B_2 t}) + konst_B \end{aligned} \quad (9.b)$$

ahol $ANC_{o,1}$, $ANC_{o,2}$, $BNC_{o,1}$, $BNC_{o,2}$, az első és a második részfolyamatra ($t=0$ esetén) jellemző kezdeti ANC, ill. BNC; k_{A1} , k_{A2} , k_{B1} , k_{B2} a részfolyamatok sebességi állandója; $konst_A$ és $konst_B$ az a sav-, ill. bázismennyiség, amely a vizsgált talajok pH=3,0, ill. pH= 10,0 kezdeti állapotának eléréséhez szükséges.

A (9.a) és (9.b) egyenlet paramétereivel az empirikus görbe pontosan leírható. A vizsgált talajokra - a nem lineáris legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásával - számított paramétereket a 3. táblázat tartalmazza.

A két, párhuzamosan zajló reakciót, a (9.a) és (9.b) egyenlet alapján illesztett paraméterek felhasználásával, a részfolyamatokat külön-külön feltüntetett görbékre bontottuk (2. ábra, 1. és 2. görbék). Ezekből is látható, hogy a gyorsabb reakcióban részt vevő csoportok kapacitása az első 5-10 percen belül kimerül és a görbe az időtengellyel párhuzamosan halad tovább. A lassabb reakciók időbeni lefutása kiegyenlítettebb, és sok esetben még a vizsgálati idő végén is zajlott protonleadás, ill. protonmegkötés.

A kinetikai adatok szerint a két feltételezett reakció sebességi állandója minden esetben nagyságrendileg tér el egymástól. Általában az $ANC_{o,1}$, illetve a $BNC_{o,1}$ értéke kisebb, mint az $ANC_{o,2}$, ill. $BNC_{o,2}$ (3. táblázat). Ilyen kísérleti körülmények között is bizonyítható volt, hogy nagyobb kationcsere kapacitáshoz (több szervesanyag- és iszap+agyag-tartalomhoz) nagyobb sav-, ill. bázissemlegesítő kapacitás tartozik. A H^+ -adszorpció részreakcióit jellemző k_1/k_2 hányados értéke a kisebb pufferkapacitású talajoknál 40-60 közé esett, a több pufferhatású anyagot tartalmazó talajoknál pedig 10 körülnek adódott.

A protonmegkötés sebességi állandója információt ad arra nézve, hogy a vizsgált talajok hogyan reagálnak a savas hatásokra, a protonleadás kinetikai adatait pedig (azonos külső körülményeket feltételezve) a javítóanyag időbeni érvényesülésének becslésénél is figyelembe lehet venni.

3. táblázat
A pH-sztat titrálási görbék paraméterei

A. Savas titrálás (állandó pH = 3,0)

(1) Mintavétel helye	ANC ₁	k _{A1}	ANC ₂	k _{A2}	konst _A	k _{A1} /k _{A2}
Telkibánya	1,82	0,564	2,47	0,0140	3,775	40
Tyukod	4,05	0,211	11,07	0,0190	10,060	11
Ökörítőfülpös	1,64	0,075	3,61	0,0050	5,850	15
Novajidrány	2,10	0,800	3,02	0,0130	8,080	62
Nagyhalász	3,00	0,330	5,76	0,0150	4,780	22
Nagycsérkesz	4,80	0,047	3,99	0,00617	12,850	8

B. Lúgos titrálás (állandó pH = 10,0)

(1) Mintavétel helye	BNC ₁	k _{B1}	BNC ₂	k _{B2}	konst _B	k _{B1} /k _{B2}
Telkibánya	1,59	1,40	2,36	0,0570	5,40	25
Tyukod	5,64	0,35	7,00	0,0095	8,63	37
Ökörítőfülpös	1,87	0,41	2,34	0,0074	5,40	55
Novajidrány	3,03	0,68	3,27	0,0160	4,95	43
Nagyhalász	11,21	0,41	9,42	0,0220	12,75	19
Nagycsérkesz	5,86	0,113	4,99	0,0081	4,27	14

Összefoglalás

A talajkolloidok változó töltésű felületelemein lejátszódó protontranszfer reakciók kinetikai törvényszerűségeit vizsgáltuk. Rámutattunk, hogy ezek a folyamatok formálkinetikailag pszeudo-elsőrendűként kezelhetők, s a kezdeti H⁺, ill. OH⁻ aktivitás növekedtével legalább két (egymástól eltérő sebességű) párhuzamos reakció megy végbe.

Az állandó pH-értéken (pH-sztat titrálással) mért kísérleti adatokat olyan függvénnyel jellemeztük, amely pontosan leírja a kísérleti görbét és összhangban van a reakciók termodinamikai törvényszerűségeivel.

Igazoltuk, hogy a két részreakció sebességi állandója minden esetben nagyságrendileg tér el egymástól. A gyorsabb folyamatban részt vevő gyökök sav-, vagy bázissemlegesítő kapacitása az első 5-10 percen belül kimerül, míg a lassabb reakció időben kiegyenlített, s még a vizsgálati idő végén is tapasztalható volt protonleadás, ill. protonmegkötés.

A protonmegkötés sebességi állandójának értékéből - többek között - arra lehet következtetni, hogy a vizsgált talajok hogyan reagálnak a további sav-bevitelre, a protonleadás kinetikai adatait pedig a javítóanyag érvényesülésének becslésénél lehet felhasználni.

Irodalom

- ARINGHERI, R. & PARDINI, G., 1983. Interactions between OH⁻ ions and soil surfaces: A kinetic study. *Can. J. Soil Sci.* **63**. 741-748.
- ARINGHERI, R. & PARDINI, G., 1985. Protonation of soil particle surfaces: Kinetics study. *Can. J. Soil Sci.* **65**. 677-686.
- ARNOLD, P. W., 1978. Surface electrolyte interactions. In: *The Chemistry of Soil Constituents*. (Eds.: GREENLAND, D. J. & HAYES, M. H. B.) 355-404. John Wiley & Sons. New York.
- BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J. (Szerk.), 1962. Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- COLEMAN, N. T. & THOMAS, G. W., 1967. The basic chemistry of soil acidity. In: *Soil Acidity and Liming*. (Eds.: PEARSON, R. W. & ADAMS, F.). *Agronomy*. **12**. 1-41. ASA. Madison, Wisc.
- ERDEY-GRÚZ T. & SHAY G., 1964. Elméleti fizikai kémia. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó. Budapest.
- FILEP GY., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- GALLEZ, A., JUO, A. S. R. & HERBILLON, A. J., 1976. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**. 601-608.
- HENDERSHOT, W. H., 1978. Measurement technique effects of value of zero point of charge and its displacement from zero point of titration. *Can. J. Soil Sci.* **58**. 439-442.
- KINNIBURGH, D. G., 1986. Towards more detailed methods for quantifying acid susceptibility of rocks and soils. *J. Geol. Soc.* **143**. 679-690.
- ONODA, G. Y. JR. & DE BRUYN, P. L., 1966. Proton adsorption at the ferric-oxide/aqueous solution interface: 1. A kinetic study of adsorption. *Surf. Sci.* **4**. 48-63.
- PARKER, J. C. et al., 1979. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**. 668-674.
- PYMAN, M. A. F., BOWDEN, J. W. & POSNER, A. M., 1979. The movement of titration curves in the presence of specific adsorption. *Austr. J. Soil Res.* **17**. 191-195.
- RICHARDS, L. A., 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. USDA Handbook No. 60. Washington, D. C.
- SING, U. & UEHARA, G., 1986. Electrochemistry of the double-layer: Principles and applications to soils. In: *Soil Physical Chemistry* (Ed.: SPARKS, D. L.) 2-37. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- SÜSSER, P., 1987. Art, Menge und Wirkungsweise von Puffersubstanzen in Mineralbodenhorizonten forstlich genutzter Böden des Fichtelgebirges. Dissertation, Lehrstuhl für Bodenkunde der Techn. Univ. München Weihenstephan.

- TALIBUDEEN, O., 1981. Cation exchange in soils. In: Chemistry of Soil Processes. (Eds.: GREENLAND, D. J. & HAYES, M. H. B.) 115-177. John Wiley & Sons. New York.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G., 1981. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Tropical Agric. Ser. 4. Westview Press Inc.
- VAN OLPHEN, N. 1963. Introduction to Clay Colloid Chemistry. Intersci. Publ. New York.
- VAN RAIJ, B. & PEECH, M., 1972. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the Tropics. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36. 587-593.

Érkezett: 1997. április 7.

Kinetics of Surface Reactions Involving Proton Transfer in Soil/Aqueous Solution Systems

G. FILEP and M. CSUBÁK

University of Agricultural Sciences, Debrecen (Hungary)

Summary

The paper discusses the orders of surface reactions involving proton transfer and the changes in time of the acid/base buffering capacity of the soil. The proton transfer reactions taking place on variously charged surface elements of soil colloids can be treated kinetically as pseudo-first order reactions (Table 2), while at least two parallel reactions (with rates independent of each other) take place as the initial H^+ or OH^- activity increases.

The kinetic interpretation of changes in the buffering ability was based on equations (6.a) and (6.b), where ANC = acid neutralization capacity; BNC = base neutralization capacity.

Experimental curves (Figure 2) measured at constant pH values (with pH-stat titration) were characterized using equations (9.a) and (9.b), describing changes in the reaction products in time. In the equations $ANC_{o,1}$, $ANC_{o,2}$, $BNC_{o,1}$, $BNC_{o,2}$ are the initial ANC and BNC values characteristic of the first and second part processes (when $t=0$); k_{A1} , k_{A2} , k_{B1} , k_{B2} are the rate constants of the part processes; $konst_A$ and $konst_B$ are the acid and base quantities required to adjust the experimental soil to initial values of $pH=3.0$ and $pH=10.0$, respectively.

It was found that the rate constants of the two part processes differed from each other by an order of magnitude and that the acid- or base-neutralizing capacity of the radicals taking place in the fastest process was exhausted within the first 5-10 minutes.

Among other things, the values of the rate constants for proton fixation can be used to predict how the soils examined will respond to further additions of acid, while the kinetic data of deprotonation can be used in estimating the efficiency of alkaline compounds (e.g. lime).

Table 1. Major physical and chemical properties of the soil samples. (1) Sampling site. (2) Soil plasticity according to Arany. (3) Humus, %. (4) Physical clay, % (<0.02 mm). Remarks: Depth of sampling was 0-20 cm, with the exception of the Tyukod site, where it was 0-30 cm.

Table 2. Parameters of the first-order kinetic equation for various H^+ and OH^- ion concentrations. (1) Sampling site. a_o : initial H^+ or OH^- activity measured in the soil suspension ($mol\ dm^{-3}$), a'_o : calculated initial H^+ or OH^- activity ($mol\ dm^{-3}$), k : rate constant of the process (s^{-1}).

Table 3. Parameters of the pH-stat titration curves. A. Acid titration (constant $pH = 3.0$). (1) Sample site. B. Alkali titration (constant $pH = 10.0$).

Fig. 1. Changes in proton transfer over time at different initial H^+ or OH^- activities (Ökörítőfülpös). a) Proton incorporation: 1: 1.0 cm^3 , 2: 2.0 cm^3 , 3: 3.0 cm^3 0.1 $mol\ dm^{-3}$ HCl. b) OH^- incorporation: 1: 1.0 cm^3 , 2: 2.0 cm^3 , 3: 3.0 cm^3 0.1 $mol\ dm^{-3}$ NaOH.

Fig. 2. pH-stat titration curves (Ökörítőfülpös). a) Acid titration ($pH = 3.0$), b) Alkali titration ($pH = 10.0$). Curve characteristic: 1. of the faster part process, 2: of the slower part process, 1+2: Titration curve demonstrating the gross reaction.