

Transzportfolyamatok élő és élettelen porózus kolloid rendszerekben

doktori (Ph.D.) értekezés

ANTAL KÁROLY

**Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2000.**

Ezen értekezést a DE. TTK. Kémia doktori program Makromolekuláris és felületi kémia (K/4) alprogramja keretében készítettem 1997-2000 között, és ezúttal benyújtom a DE.TTK doktori Ph.D fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2000. június 21.

Antal Károly

Tanúsítom, hogy Antal Károly doktorjelölt 1997-2000 között a fent nevezett doktori program keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2000. június 21.

Dr. Joó Pál

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi előzmények.....	2
2.1. Transzportfolyamatok	2
2.1.1. Transzportfolyamatok általános áttekintése	2
2.1.1.1. Transzportfolyamatok matematikai összefüggései porózus rendszerekben.....	2
2.1.2. Transzportfolyamatok leírása talajokban, talajmodellekben, mint porodin rendszerekben	9
2.2. Transzportfolyamatok mérése és a transzport közeg jellemzése	12
2.2.1. Transzportfolyamatok talajokban és talajmodellekben.....	12
2.2.1.1. A talaj fő alkotói.....	12
2.2.1.1.1. A talaj	12
2.2.1.1.2. A talajalkotó agyagásványok és a montmorillonit rövid áttekintése.....	13
2.2.1.1.3. A humuszanyagok kialakulása és szerkezete	15
2.2.1.1.4. Az agyag-humusz komplexum kialakulása.....	21
2.2.1.1.5. A talaj oldható komponenseinek mozgását leíró egyenletek	27
2.2.1.2. Transzportfolyamatok mérései radioabszorpciós és elektrokémiai módszerekkel talajokban és talajmodellekben	30
2.2.1.2.1. Transzportfolyamatok vizsgálata ún. módosított elektróddal	30
2.2.1.2.2. Transzportfolyamatok mérése radioizotópokkal talajokban és talajmodellekben	35
2.2.1.2.3. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamatai talajokban és talajmodellekben	36
2.2.2. A növényi levélen át felvett oldott tápanyagok vizsgálata területén végzett passzív transzportfolyamatok kutatásai	39
2.2.2.1. A levél szerkezete és a növényi transzportfolyamatok	39
2.2.2.2. Passzív transzportfolyamatok vizsgálatai levelekben	41
3. Kísérleti rész	45
3.1. Kísérleti anyagok és vegyszerek	45
3.1.1. Agyagásványok	45
3.1.2. Humuszanyagok	46
3.1.3. Próbamolekulák és ionok	46
3.1.4. Egyéb vegyszerek.....	47
3.2. A transzportfolyamatok mérésének kísérleti módszerei és azok elméleti vonatkozásai	47
3.2.1. Elektrokémiai módszer.....	47

3.2.2. Radioabszorpciós módszer.....	49
3.2.3. Kiegészítő mérések	55
3.2.3.1.Felületi feszültség mérése	55
3.2.3.2.Viszkozitás mérése.....	55
3.2.3.3.Felületanalitika.....	55
3.2.3.4.Atomerő-mikroszkópos vizsgálat.....	55
3.2.3.5.Scanning elektronmikroszkópos vizsgálat	55
3.2.3.6.Gélkromatográfia	56
4. Kísérleti eredmények és értékelésük	57
4.1. Transzportfolyamatok mérései talajokban és talajmodellekben	57
4.1.1. Transzportfolyamatok mérése ciklikus voltammetriás módszerrel Na-humáttal kezelt H-montmorillonit vékony rétegben	57
4.1.1.1.Mérési eredmények és értelmezéseik.....	57
4.1.2. Transzportfolyamatok vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel.	79
4.1.2.1.Mérési eredmények és értékelésük.....	79
4.1.2.1.1. A $^{137}\text{Cs}^+$ transzportja Ca ₁ -Na ₁ - és H-bentonitban	80
4.1.2.1.2. Transzportfolyamatok agyag-humusz keverékekben.....	85
4.1.2.1.2.1.H-bentonit rendszerek	86
4.1.2.1.2.1.1. A humuszanyagok és a H-bentonit kölcsönhatásának vizsgálatai.....	93
4.1.2.1.2.2.Transzportfolyamatok H-bentonit rendszerekben.....	97
4.1.2.1.2.3.Transzportfolyamatok Ca-bentonit rendszerekben	102
4.1.2.1.2.4.A humuszanyagokkal bevitt Na ⁺ -ion hatása a bentonitok üledéktérfogatára.....	105
4.2. Radioabszorpciós módszerrel mért transzportfolyamatok eredményei növényekben.....	112
4.2.1. A kísérleti modell felállítása, a növény kolloid rendszerként történő kezelése a transzportfolyamatok modellezésére	112
4.2.2. Különböző mozgási sajátosságú, nyomjelzett anyagokkal történő mérések, és a levél biológiai aktivitásának vizsgálata	116
5. Összefoglalás.....	125
6. Summary.....	128
7. Felhasznált irodalom.....	136
8. Függelék	
Köszönetnyilvánítás	

1. BEVEZETÉS

Biztosan állíthatjuk, hogy a biológiai rendszerekben valamennyi kolloid állapot- és folyamat szinte egyszerre fellelhető. Ezért a kolloidális alrendszerekből felépülő, különféle szerveződési szintű biológiai egységek – megfelelő feltételek és korlátok mellett – a kolloidkémia módszereivel is tanulmányozhatók.

Vizsgálataim talajokban és talajmodellekben, továbbá növényi mintákban lezajló passzív transzportfolyamatokra terjedtek ki.

A talaj egyértelműen biológiai képződmény, mert azon túlmenően, hogy az élővilággal szoros kölcsönhatásban alakul ki, abban különféle élőlények, és az általuk létrejövő biomolekulák, valamint azok származékai a diszpergált alapkőzettel és ásványokkal együttesen egy dinamikus, többszörösen összetett, nyitott kolloid rendszert alkotnak.

A talajjal legszorosabb anyag és energiakapcsolatban álló, durva diszperz,- és kolloidális méretű egységekből felépülő, határfelületekkel rendelkező, összetett, biokolloid rendszerek a növények.

Ezekben a bonyolult biokolloid rendszerekben a transzportfolyamatok vizsgálata alapvető fontosságú. Az alap kutatásokon túlmenően több területen is fontos ismeretük, pl. a Földre jutó napenergia biológiai hasznosításában, a mezőgazdaságban, az egyre inkább előtérbe kerülő ökológiai és környezetvédelmi problémák megelőzésében, kezelésében.

Munkám elsődleges célja az volt, hogy elektrokémiai és radiokémiai módszerekkel tanulmányozzam és jellemezzem néhány kiválasztott valós, vagy modellezett biokolloid rendszerben, alrendszerben a transzportfolyamatokat, és azokból visszakövetkeztessenek a vizsgált rendszerek szerkezeti sajátosságaira. A választott rendszerek egyikébe tartoznak az általam részletesen tanulmányozott agyag-humusz komplexek. Ezek élettelen, porózus, de lényegében a biológiai folyamatokhoz szorosan kötődő talajok modelljeinek tekinthetők. A másik kutatási irányom az élő növényi levelekben történő passzív transzportfolyamatok vizsgálata. Mindkét kolloid rendszerről nyert újabb adatok az alap kutatás kérdéseinek megválaszolásán túlmenően, gyakorlati feladatok megoldásában is hasznosak lehetnek.

Célul tűztem ki továbbá, hogy az általam használt, kevésbé ismert, speciális vizsgálómódszereket továbbfejlesszem, és hozzájárulhassak azok szélesebb szakmai fórumokon történő jobb megismeréséhez és elfogadtatásához.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. Transzportfolyamatok

2.1.1. Transzportfolyamatok általános áttekintése

2.1.1.1. Transzportfolyamatok matematikai összefüggései porózus rendszerekben

Mivel az anyag egyik legfőbb jellemzője a mozgás, egy rendszerben az anyag mozgásának matematikai leírására az abban szerepet játszó kémiai fizikai mennyiségek tér és időfüggését kell megadni. Ezáltal az anyagra jellemző mennyiségeket mozgásukban vizsgáljuk, miközben azok a helyüket változtatják. Ezt nevezzük transzportnak, a fizikai megjelenési formáit pedig transzportjelenségeknek. Ilyen értelemben tulajdonképpen bármely fizikai mennyiség transzportjáról beszélhetünk, de rendszerint szűkebb értelemben használjuk a kifejezést, és csak az extenzív mennyiségek (tömeg, impulzus, energia) transzportját értjük alatta. Az intenzív mennyiségeknek csak az időbeli változásáról beszélünk. A tér és időkoordináták a mozgásegyenletekben jöllehet egyenértékűek, azonban csak a térbeli elmozdulások esetén beszélünk valójában transzportfolyamatokról.^{1,2,3,4}

A transzportfolyamatok legtöbbje általában áramlás, vagy diffúzió, de legtöbb esetben ezek együtteseként valósulnak meg. A transzportfolyamatokat akadályozhatják, vagy intenzitásukat csökkenthetik a mozgási folyamatnak teret adó közeg szerkezeti, porozitási, viszkozitási, hőmérsékleti, stb. paraméterei mellett a mozgás közben bekövetkező kémiai reakciók, és szorpciós folyamatok is.

A legegyszerűbb transzportfolyamatnak a diffúziót tekinthetjük, azonban önálló megjelenési formáját sok esetben azért nem tudjuk pontosan meghatározni, mert rendszerint más folyamatokkal (konvekció, ozmózis, elektroforetikus vándorlás, adszorpció, ioncsere) együtt fordul elő.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,13}

Diffúziós folyamatoknak általában azokat a jelenségeket tekintjük, amelyek során a legalább kétkomponensű anyagi rendszerben a kémiai

anyagtranszport az adott fázisban a nagyobb aktivitású helyről a kisebb aktivitású, reális rendszerekben a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb koncentrációjú helyre irányul.^{1,2,5} Előjele általában megegyezik a koncentráció gradiens előjelével. Beszélhetünk termo-, nyomás-, kényszer-, elektro- ...stb. diffúzióról is.^{1,2} Helyét és anyagát tekintve többek között réteg, felületi, tömbfázisbeli, valamint öndiffúziót... stb. különböztethetünk meg.

A diffúzió legtöbbször a hőmozgásra vezethető vissza, s ha olyan kényszerítő körülmény nem áll elő, hogy a folyamatnak kitüntetett iránya legyen, statisztikus megközelítésben felírható:^{1,2,4,5}

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i \quad (1.)$$

Ahol: J_i a rendszerben levő valamely i anyag vagy részecske fluxusa, D_i valamely i anyag diffúziós együtthatója homogén, izotróp közegben és C_i az anyag koncentrációja.

Az adott anyag elmozdulás négyzete polárkoordinátában, izotróp közegben a következő:^{1,2,3,4,5}

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 6kTBt \quad (2.)$$

ahol $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$; és t : a diffúzió ideje,

amely összefüggésben a : a részecske sugara és η : a közeg viszkozitása,

ha: $D_i = kTB$,

akkor az egyirányú diffúzió a következő összefüggéssel írható le:^{1,2,3,4,5}

$$\langle r^2 \rangle = 2D_i T \quad (3.)$$

Fenomenológiai tárgyalás alapján az i anyag koncentrációja, ha az a tér három irányába diffundál, polárkoordinátában a következőképpen adható meg:

$$\text{grad } c_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial c_i}{\partial y} + \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (4.)$$

A fenti összefüggést a fluxussal kifejezve, figyelembe véve a diffúziót is, felírható az, hogy:^{1,2,3,4,5}

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i \quad (5.)$$

A diffúziós anyagátmenet termodinamikai hajtóereje izoterm körülmények között a kémiai potenciálgradiens, ezért a fluxus a kémiai potenciálgradiens alapján is megadható a következőképpen:¹⁻⁹

$$J_i = L_i \text{ grad } \mu_i \quad (6.)$$

Ahol: L_i : az általánosított vezetési, vagy transzportegyütthatókat, a μ_i : pedig az anyag kémiai potenciálját jelenti.

Aktivitással kifejezve a potenciálgradienst:

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln a_i \quad (6./a)$$

ahol: a_i : a kémiai aktivitás.

A diffúziós együttható ezek alapján a következő alakban írható fel:

$$D_i = -L_i RT \frac{1}{a_i} \quad (7.)$$

A koncentráció (ideális feltételek mellett aktivitás) gradiens hatására létrejött diffúzió fő paraméterei a legtöbb esetben akkor is jól jellemezhetők, ha csak az egyik irányba történő diffúziós komponenst emeljük ki, s nem próbáljuk követni a tér három irányában a folyamatot. Ez esetben csak az egyik koordináta mentén végbemenő, ún. lineáris diffúziót tanulmányozzuk. Ezáltal a jelenség leírása lényegesen leegyszerűsödik. Ennek a megközelítési módnak a létjogosultságát a gyakorlati tapasztalatok is igazolják, mert egy rendszer jellemzésére a legtöbb esetben teljesen elegendő az egyik koordináta mentén történő anyagmozgás leírása.

A diffúzió sebesség kísérleti meghatározásai során is leggyakrabban az ún. egydimenziós mérési módszereket alkalmazzák a kísérleti nehézségek kiküszöbölése céljából. A folyamatok leírására az úgynevezett lineáris diffúziós egyenleteket alkalmazzák.

A továbbiakban ez utóbbi tárgyalásmódot veszem alapul.

Az 5. összefüggés egyszerűsített alakja egyirányú diffúzió esetén, – a 4. egyenlet alapján, – az x koordináta mentén a fluxusra a következő összefüggést adja nem adszorbeálódó anyagok esetén stacionárius anyagárammérleget figyelembe véve:^{7,12}

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (8.)$$

mely Fick I. törvénye, közismertebb formájában a következő:^{1,2,3,4,5,7,8,13}

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (9.)$$

ahol a t : a diffúziós folyamat ideje, és x : az anyag diffúzió által megtett útja. Ha nem a stacionárius állapotra vonatkozó anyagárammérleget vesszük figyelembe lineáris, vagy egyirányú diffúzió esetén hanem a koncentráció tér és idő szerinti deriváltját írjuk fel, akkor az összefüggés a következő alakú lesz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (10.)$$

amely Fick II. törvénye, közismertebb alakja pedig:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.)$$

Tehát egy komponens diffúziós együtthatója az anyagáram és a koncentrációgradiens közötti arányossági tényező.

A 11. egyenlet ideális esetben a következő feltételek mellett teljesül:

- a közeg izotróp, homogén, kontinuus
- a részecske pontszerű, és a diffúziós közeggel nem reagál
- áramlás nem következik be.

Természetesen a fentebb felsorolt peremfeltételek együttesen nem, és külön-külön is legfeljebb egyedi esetekben teljesülhetnek, így az összefüggés az alábbiak szerint, reális rendszerekben többnyire módosul.

Ha a diffúzió mellett a transzportfolyamatban már a konvekciós anyagtranszport is megtalálható, akkor a transzportfolyamat sebességét leíró összefüggés (a továbbiakban a D mellől az i indexet elhagyva) a következő lesz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (12.)$$

ahol v az áramlás sebessége.

Ha a diffundáló komponens időközben, a transzportfolyamat során kémiai reakcióban, vagy adszorpció illetve ioncsere eredményeképpen fogy, akkor stacionárius folyamat esetén, véges térfogatelemben ezt is figyelembe kell venni, melyet az alábbi összefüggés fejez ki:^{1,2,3,7,8,9,20,22}

$$\frac{\partial c}{\partial t} + k(c) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (13.)$$

ahol $k(c)$ a reakció vagy adszorpció sebessége x helyen.

Így az anyagegyenleg x helyen pszeudoelsőrendű kémiai folyamatot feltételezve, a konvekciós anyagáramot is figyelembe véve a következő:^{1,4,7,8,9}

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - k(c) \quad (14.)$$

Természetesen az egyenletek csak egy megadott hőmérséklet és koncentráció tartományban érvényesek, és lényeges diffúziós paraméter a diffundáló molekulák, ionok mérete és alakja, amelyet a transzportfolyamatok vizsgálata során külön kell számításba venni.^{1,2,3}

Az eddig bemutatott egyenletek eddigiekben a diffundáló anyag szempontjából vizsgálták a transzportfolyamatokat, és nem vették figyelembe az adszorpció közeg elemeinek valódi térfogatát és porozitását. Azonban transzportfolyamatban a diffúziós közeg szerkezete döntő, meghatározó tényező. A diffúziós közegben szorpciós helyek száma, „koncentrációja”, a porozitás mértéke és geometriája alapvetően befolyásolja a benne lezajló transzportfolyamatokat.^{1,4,7,8,9}

A porozitás tárgyalása során a pórusok által nyújtott, kémiaiilag aktív helyek koncentrációját is figyelembe kell venni. Ezek meghatározásán túlmenően a pórusok által biztosított szabad úthosszal is számolni kell.

Reális esetekben a porozitás alaki megjelenése is döntő. A pórusok lehetnek kapilláris jellegűek, görbült felületet adók, továbbá résszerű hasadásos járatok, statisztikus vagy fraktál elrendezésben. A pórusokat kitölthetik folyadékok, ill. kis nedvességtartalmú rendszer esetén gázok is.^{4,7,8,9,14,15,16,17,18,21,24,25}

Nagy nedvességtartalom esetén a transzportfolyamat diffúzió segítségével, adott körülmények között azonban döntő mértékben konvekció által, az oldatfázisban történik.

Kis nedvességtartalom esetén az anyagok mozgása a szemcsékhez tapadt folyadék-filmekben, általában diffúzióval megy végbe.

Az ilyen diffúziós közeget egészében nézve, a porozitást, a pórusokban található nedvességtartalmat, és a pórusokban történő szorpciós folyamatokat is figyelembe vevő összefüggéseket az ún. „kromatográfiás” egyenletek közé lehet besorolni.

Ezeknek a feltételeknek felel meg Lapidus és Amundson által, a transzportfolyamatok leírására kidolgozott kromatográfiás modellje, egy ionra nézve, a lineáris izoterma feltételei mellett.^{1,7,8,9,10,14,15,23}

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{p}{p^1} \cdot \frac{\partial d}{\partial t} = D^o \frac{\partial c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (15.)$$

ahol c : az ion koncentrációja az „oszlop” folyadékfázisában; D^o : az ion diffúziós együtthatója a pórusokat betöltő oldószerben; u : az oldószer átlagos áramlási sebessége a pórusokban; p : szilárd fázis térfogattömege; p^1 : egységnyi térfogatra eső pórushányad; d : egységnyi tömegű „adszorbens” által megkötött ionmennyiség.

Az egyenletet a nemlineáris izoterma feltételek mellett való alkalmazását Lai és Jurinak oldotta meg.¹¹

Formailag az érvényesség kiterjeszthető ioncsere folyamatok esetére is. Nem ionos anyagok esetén az ioncsere a transzportfolyamat szempontjából, mint megkötődési jelenség leírása formailag helyettesíthető az adszorpcióval, vagy kémiai reakció által történt anyagfogyással is.

Radioaktív anyagok esetén, – ha a radioaktív bomlást is figyelembe vesszük, – a konvekciós-diffúziós egyenlet a következőképpen alakul:¹²

$$\frac{\partial(c\Theta)}{\partial t} + \frac{\delta(Jc)}{\delta x} = \frac{\partial c}{\partial x} \left(\Theta D \frac{\delta c}{\delta x} \right) - p \frac{\delta w_q}{\delta t} - \gamma \Theta c \quad (16.)$$

ahol: c : az oldat radioaktív koncentrációja; w_q : a megkötött radioaktív anyag koncentrációja; p : a szilárd fázis mennyisége a diffúziós közegben; J : az oldat Darcy-féle térfogati áramlása; Θ : a térfogati nedvességtartalom; γ : a radioaktív anyag bomlási állandója; D : a diffúziót is magában foglaló ún. diszperziós együttható.

Egy anyag diffúziós együtthatója helyett egy folyadékkal átjárt, szilárd porózus közegben legcélszerűbb az ún. látszólagos diffúziós együtthatót (D_{eff}) megadni. A látszólagos diffúziós együttható lényegében arra ad felvilágosítást, hogy a vizsgált anyag mennyi idő alatt jut el a közeg egyik pontjából a másikba, függetlenül az általa megtett tényleges út hosszától, és a transzportfolyamatának módjától.

A D_{eff} elméletileg többféle módon is levezethető az anyag „tisztá” oldószerben történő diffúziója, és a porózus közeg jellemzői ismeretében.^{4,7,26,27}

Modellszámításokat végezve, a potenciál gradiens irányára merőlegesen elhelyezkedő szálak, vagy anizometrikus lemezek, pl. montmorillonit esetén felírható, hogy:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \delta^{-2} \quad (17.)$$

ahol σ : a térfogatelemben található lamellák „koncentrációja”

D_0 : a tiszta folyadékfázisban történő diffúziós folyamat együtthatója.

Nem adszorbeálódó anyagok esetén, a nedvességtartalom figyelembevételével a következő összefüggés adható meg:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \Theta f^2 \zeta \quad (18.)$$

ahol f : a porozitás geometriai jellemzésére szolgáló ún. labirintus faktor;
 ζ : viszkozitásra visszavezethető ún. áramlási faktor.

Ha a szilárd és oldatfázis közötti szorpció folyamatokra visszavezethető koncentráció megoszlást is figyelembe vesszük, akkor felírható:^{7,8,9,14,15,16,26,27}

$$D_{\text{eff}} = D_0 (1+k_d)^{-1} \Theta(f)^2 \zeta \quad (19.)$$

Ahol: k_d : a diffundáló részecske megoszlási együtthatója az oldatfázis és a diffúziós közeg között.

Egy porózus, „tekervényekkel” és adszorpciós helyekkel rendelkező közegben egy anyag transzportfolyamatának a sebessége beláthatóan kisebb mint egy tiszta oldószerben.

Mivel a 19. egyenletben a D_0 -t szorzó paraméterek értékei 1-nél kisebbek, így matematikailag is igazolható, hogy a D_{eff} értéke mindig kisebb, mint a D_0 értéke.⁷

A transzportfolyamatokat leíró egyenletek és elméletek száma igen nagy, így csak a méréseim szempontjából fontosabb összefüggéseket vázoltam fel a teljesség igénye nélkül.

A porózus rendszereket, Teorell nyomán – az ioncserélő membránokon végzett mérések alapján – porózus, töltött membránként is felfoghatjuk. Az ilyen rendszerekben az anyag fluxusára Schögl adta meg az első kvantitatív összefüggést.^{28,29}

2.1.2. Transzportfolyamatok leírása talajokban, talajmodellekben és növényekben, mint porodin rendszerekben

A növények nem szállítószövet részeinek (levél egy része, az edénnyalábok kivételével, húsos termések, gumók, hagymák, gyökerek raktározó részei) és a talajnak a passzív transzportfolyamatai alapvetően hasonló módon zajlanak le. Mindkettő porózus testnek számít, a növények a sejtes felépítésükből és hasadásos járataikból adódóan, a talaj vagy talajmodell a kolloid méretű szemcsék és a közöttük kialakuló porozitásnak köszönhetően. Ugyanakkor jellemző rájuk, hogy rögzített töltésű adszorpcióra, illetve ioncserére alkalmas helyekkel rendelkeznek. Ily módon hasonlítanak az ioncserélő membránokhoz is.

Az anyagtranszport folyamatok leírására az ún. finom pórusú, és kötött töltésű membránmodellt alkalmazhatjuk. A mátrix, amely kötött vagy disszociálható ionok hordozója, egy geometriai határtartományt alakít ki a

fluid pórusközeg számára.^{28,29} Ez a modell egyidejűleg veszi figyelembe az ionok töltését, vegyértékét, a töltött részecskék potenciálját, kémiai megkötődését (ioncsere, adszorpció, kémiai reakció) s emellett a konvekciót is. A kémiai potenciál gradiens mellett figyelembe vette a diffundáló ionok koncentráció gradiense nyomán fellépő elektromos potenciált, és a szemcsék közötti hidrosztatikus vízpotenciált is.

Az első, ionvándorlással kapcsolatos, az ioncserélő membránokban végzett kísérletek Schultze nevéhez kötődnek.

Az első kvantitatív transzport leírást pedig Schögl közölte. Az i -k anyag fluxusára a következőt adta meg:²⁹

$$J_i = c_i \cdot v - D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + z_i \cdot c_i \cdot \frac{1 \cdot d\varphi}{RTdy} \right) \quad (20.)$$

J_i : fluxus; c_i : koncentráció; v : membrán felületi térfogati áramlása; (térfogati áram/felület) D_i : effektív diffúziós állandó; φ : elektromos potenciál a kiindulási helyre vonatkoztatva; $c_i \cdot v$: x irányba végbemenő konvektív transzport; x : a helykoordináta; y : kötő csoportok koncentrációja; z : a diffundáló ion vegyértéke.

Az egyenletet alkalmazva pórozus, kötött töltésű membránokra:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D \cdot z \cdot \chi \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - v_1 \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{m}{W} \cdot \frac{\partial a}{\partial t} \quad (21.)$$

ahol a továbbiakban m : az egységnyi térfogatú membránfázis tömege; W : a membrán porozitása; (m / w) : a fajlagosan megkötött, elreagált mennyiség.

Kis ionkoncentráció esetén a φ és z elhanyagolható. Ha a folyamat lineáris izotermával leírható, akkor az egyenlet a következő lesz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1 + k_d} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D}{1 + k_d} \cdot z \cdot \chi \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{v}{1 + k_d} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (22.)$$

ahol k_d : megoszlási állandó és a χ : a funkciós csoportok koncentrációja.

$$k_d = \frac{m}{W} \cdot \frac{a}{c} \quad (23.)$$

Tehát a megkötődési és visszatartási folyamatok révén a v és D csökken.

$$v^* = \frac{v}{1 + k_d} \quad (24.)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underbrace{D_o (1 - kd)^{-1} \cdot \Theta \cdot (f)^2 \zeta}_{D_{\text{eff}}} - \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + z \cdot \bar{x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) - v(1 + kd)^{-1} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (25.)$$

A 25. összefüggés szerint a diffúziót közvetlenül a 20. - 24. egyenleteknek megfelelően a porozitás, annak geometriája, és az adszorpció határozzák meg.⁷

Az egyenlet konvekcióval összekötött lineáris diffúzió egyenlete, amely a

$$c^* = c^0 \exp\left(\frac{ux}{2D} - \frac{u^2 t}{4D}\right) \quad (26.)$$

összefüggés figyelembevételével formailag visszavezethető a kiindulási alakra, Fick II. törvényére, ahol a D helyett D_{eff} értéket behelyettesítve kapjuk a következő összefüggést:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (27.)$$

Fick II. törvénye ilyen módosított alakban már alkalmazható az oldott molekulák és ionok vándorlásának értelmezésére a porózus közegekben is.

2.2. Transzportfolyamatok mérése és a transzport közeg jellemzése

2.2.1. Transzportfolyamatok talajokban és talajmodellekben

2.2.1.1. A talaj fő alkotói

2.2.1.1.1. A talaj

Tudományos igényvel először Linné írt a talajról. Liebiget a talajkémia megalapítójának tekinthetjük. A geológiai talajszemléletet Fallou munkássága hozta létre.³⁵

Magyarországon a talajtan alapjait Tessedik Sámuel fektette le, és többek között nevéhez fűződik annak megállapítása is, hogy az agyagtalajok szikesedését nátrium okozza.³⁵

A talajt ma már szinte valamennyi szakterület (kolloidkémia, analitikai kémia, műszeres kémiai módszerek, ásványtan, radiokémia, geológia, ökológia, mezőgazdasági tudományok, ... stb.) vizsgálódásaik alá vették. Így a talajt több nézőpontból is szemlélhetjük, más-más tulajdonságát kiemelve. Magának a talajnak mindent egybefoglaló, definíciószerű pontos meghatározása meglehetősen nehéz. Ennek oka, hogy a talaj egy igen bonyolult rendszer a benne levő komponensek sokfélesége és a közöttük kialakuló kölcsönhatások szövevényessége miatt.³⁶

Fő összetevői élő és élettelen anyagok.^{7,35,36}

Az élő anyagok szoros kölcsönhatásban vannak a talaj élettelen komponenseivel, aktívan is részt vesznek annak kialakulásában és fenntartási folyamataiban, mígnem végül maguk is élettelen komponenseivé válnak.

Az élettelen anyagok közül alapvető szerepük van a közetalkotó ásványoknak, melyek különböző diszperzitás fokú eloszlásban találhatók a talajban.

Harmadik fő komponensként az elpusztult élőlények lebomlási termékeiből származó humuszanyagokat tekintjük, melyek az ásványokkal együtt komplexet alkotva adják lényegében a talajt.

A talajt egy adott porozitás jellemzi. A porozitás a talajtérfogatban a szilárd komponensek által el nem foglalt teret jelenti. Így a porozitás mértékét elsősorban a talajszemcsék alakjából és átmérőjéből a mikro-, mezo-, és makroaggregátumok nagyságából és alakjából eredő térkitöltő képesség határozza meg. A pórusok mérete és alakja ennek alapján igen változatos, így a számolt pórustérfogaton túlmenően ezek jellemzése is lényeges. A talajban a pórusokat Sekera szerint hármas csoportba osztjuk, 30 μm -nél nagyobb, 3-30 μm között és a 3 μm -nél kisebb pórusokra.^{35,36,197} Ezek aránya adja a differenciális porozitás mértékét. A porozitás a talajokban 25-70% között változik. Jónak nevezzük a porozitást, ha 50-60 térfogatszázalék között van, rossznak, ha 30-40%. Láptalajokban a porozitás mértéke a 70%-ot is meghaladja.

A talaj porozitását a talaj hézagterének is szokás nevezni. A porozitást megkülönböztetjük aszerint is, hogy azok a talaj fő szerkezeti elemei között találhatók-e, vagy azokon belül. A szerkezeti elemeken belüli porozitást tovább osztályozhatjuk a kolloidkémiaiban használatos úgynevezett Dubinyin féle pórusfelosztás szerint makro- (500-2000 nm); mezo- (4-20) és mikropórusokra (1 nm).^{35,36}

A talajok porozitásában igen jelentős arányt képvisel a talajlakó szervezetek és a növények gyökerei által létrehozott ún. bioporozitás, amely a talaj biokoloid jellegét tovább erősíti.¹⁹⁸ A pórusokban gázok és vízben oldott anyagok biokoloidok, pl humuszanyagok találhatók, melyek a transzportfolyamatok fő színterei.^{7,35,36}

2.2.1.1.2. A talajalkotó agyagásványok és a montmorillonit rövid áttekintése

A kőzetek azon legfinomabb mállástermékeit nevezik Attenberg után egyes talajtani felosztások szerint agyagásványoknak, vagy agyagfrakciónak, melyek 10^{-6} m-nél kisebb átlagos részecske sugárral jellemezhetők. Ezeket Jackson szerint a méretük alapján még további frakciókra lehet bontani. A talajtan általános összefoglaló néven ezeket nevezi agyagfrakciónak. Kémiai értelemben valódi agyagásványokon azonban azokat a másodlagosan, primer szilikátokból képződött, mállott kőzeteket és ásványaikat értjük, melyek általában kolloid méretűek.^{7,35,36}

Az agyagásványok szerkezetét igen jól ismerjük. Tudjuk, hogy azok tetraéderesen koordinált poliéderez rétegekből épülnek fel, és lényegében szervesetlen polimereknek, polielektrolitoknak tekinthetők.

Ásványtani szempontból négy fő csoportjukat különíthetjük el:^{7,37-42}

I.: 1:1 típusú, vagy TO típusú agyagásványok; II.: a 2:1 típusú, úgynevezett TOT típusú agyagásványok; a III.: a 2:1+1, TOT+O típusú, és a negyedik a kevert szerkezetű agyagásványok csoportja. Talán legfontosabbak a 2:1 típusú, szmektit csoportba tartozó montmorillonitok, amelyek ismétlődő hármas réteges szerkezetű, ún. 2:1 típusú alumínium-hidroszilikátok. Ez a kolloidális agyagásvány a hármas rétegei közötti ún. interlamelláris folyadéktartalom növekedés hatására a d_{001} síkban duzzadni képes. Bár az agyagásványok duzzadását 1933. óta intenzíven kutatják, azok még a mai napig sem tisztáztak teljesen.³⁸ A montmorillonitok közül a Na-montmorillonitnak 4 stabil duzzadási állapota van, mely bázislap távolsága a nyomás és víztartalomtól függően: 0,97; 1,2; 1,55 és 1,83 nm lehet. Ez az úgynevezett kristályon belüli duzzadás nagymértékben függ úgy a szilikátrétegek közötti kationok minőségétől és mennyiségétől, mint az oldott anyagoktól. A K^+ ionok a duzzadást nagymértékben csökkentik, a Ca^{2+} ionok maximálisan 2 nm bázislap távolságot tesznek lehetővé. Híg vizes NaCl oldat a bázislapokat egészen addig eltávolíthatja, hogy azok végül szét is esnek. Töményebb NaCl oldat azonban a bázislapok közelebb kerülését eredményezi.

A bázislap távolságot a bázislapok közé bejutó kis szerves molekulák szintén megváltoztatják, melyek mértékét elsősorban a molekulák méretei határozzák meg. Kationos felületaktív molekulák poláros csoportjaikkal képesek erős kölcsönhatásba lépni a rétegek lapjaival, merőlegesen elhelyezkedve, erős expanziót létrehozva a rétegek lapjai között. A folyamatban fontos a tenzidek CMC értéke, elhatárolva egymástól a molekuláris ill. micelláris kölcsönhatásokat.^{37,44,45,46,47}

Az ionok és montmorillonitok közötti kölcsönhatásban a duzzadási folyamatoktól szinte elválaszthatatlanok az ioncsere folyamatok, melyek az agyagásványok egyik igen jellemző tulajdonságai. Az ioncsere kapacitás és az ioncsere sebessége fontos a talajok hozzáférhető ionos tápanyag gazdálkodásában, ionmegkötő, és visszatartó képességében is. Szintén nagy szerepük van a szennyező anyagok mobilitásában.^{46,47} A felületen megkötött ionok döntően meghatározhatják az agyag-humusz komplexek kialakulását. Ezen túlmenően a montmorillonitok képesek egyéb szerves molekulákat a külső felszínükön is megkötni, függetlenül azok töltésétől és méretétől. A megkötött molekulák közül, pl. a makromolekulák az agyagrészecskéket lefedhetik, illetve összekapcsolhatják azokat.^{7,35,36,48,49} Egyaránt nagy szerepet játszhatnak a montmorillonit peptizálásában és koagulációs folyamataiban. Kiemelten fontos a nagy humuszmolekulákkal történő sokrétű és bonyolult kölcsönhatásuk a talajok kialakulásában.

A montmorillonitok TOT rétegeinek kölcsönhatása jellemző az agyagásványok különböző csoportjaira.³⁷⁻⁴¹ A rétegek egymással való kapcsolata az agyagásványok kolloid stabilitását, és reológiai sajátságát határozza meg. A diszperz elemi, a TOT rétegek elsődlegesen „*face-to-face*” alakzatban aggregálódhatnak ún. *stack*-et képezve, melyek a koncentrációjuk növekedésének, – valamint egy-egy típusú elektrolitok hatására flokkulálhatnak. A kapcsolódás lehet „*edge-to edge*”, „*face-to-edge*” és „*face-to face*” típusú, majd ezek kombinációi az agyagásvány típusától, koncentrációjától és az elektrolitoktól függően, amely a rendszerek fizikai sajátságaiban is megnyilvánul.

Ilyen jellemző fizikai tulajdonsága az agyagásványoknak, – így a montmorillonit rendszereknek is – a tixotropia és a reopexia. Sok esetben a rendszer fizikai tulajdonságai nem lineárisan változnak a rendszerre ható kémiai és fizikai paraméterek hatására. Pl. a montmorillonit relatív viszkozitása a vizes NaCl oldat különböző koncentrációnak hatására hiperbolikus függvényt mutat, míg az üledék térfogata ennek megfelelően inverz módon változik.³⁷

A bentonitok és montmorillonitok tulajdonságai, noha általában hasonlóak, mégis nagyban függnak származási helyüktől. A tulajdonságok meghatározója lehet ezen kívül az ásvány kialakulásának története és körülményei, valamint jelenlegi lelőhelyük geológiai és egyéb paraméterei. Ezért legtöbbször a származási helyük megjelölésével, tisztítási és előállítási módjukkal is jellemezni kell őket.³⁷

2.2.1.1.3. A humuszanyagok kialakulása és szerkezete

A talaj élettelen szervesanyag tartalma általában a talajban élő és a talajba került élőlényekből származó, különböző mértékben lebomlott szerves molekulákból áll. Aminosavak, peptidek, fehérjék, szénhidrátok, lipoidok ... stb. mellett olyan anyagok is találhatók, amelyek éppen egy biológiai eredetű nagy molekula lebomlási folyamatának valamely fokán találhatók.^{7,35,36} Azonban a lebomlott kisebb szerves makromolekulák, esetleg kismolekulák felületi katalitikus repolimerizációjával ismét keletkezhetnek nagymolekulájú szerves anyagok. Ily módon különböző csoportokba sorolható szerves anyagok jöhetnek létre.^{7,48,49}

Legjelentősebbek ezek közül az ún. humuszanyagok, amelyek változatos szerkezetű, és összetételű szerves polimerek, vagy asszociációs kolloidok, polielektrolitok.

A humuszkutatás legalább 200 éves múltra tekint vissza. A régebbi tapasztalati megfigyeléseket követően Achard (1786.) volt az első, aki a mai napig is bevált eljárással, híg lúgoldattal vont ki humuszanyagokat tőzegeből, s megállapította, hogy savanyítás hatására sötét, amorf anyag csapódik ki. Berzelius javaslatára az így kinyert anyagokat elnevezték humuszsavaknak.³⁵

A korai időszak kutatásairól és nézeteiről számos szerző összefoglaló munkájában olvashatunk.^{7,35,36,51} A nézetek mai napig sem egységesek a keletkezés, összetétel és szerkezet tekintetében. Ennek alapvető okai, hogy a szerzők más-más eredetű humuszt eltérő módszerrel vizsgálják, és az eredményeket is más-más nézőpontból értékelik.^{7,35,36,51}

A humuszkutatás eleinte a talajtanhoz kapcsolódott, azonban a figyelem az utóbbi évtizedekben a természetes vizek felé is fordult, miután kiderült, hogy az üledékekben lezajló folyamatokban a humuszanyagok szerepe szerfelett fontos.⁴⁹

A humuszanyagok a talajok és üledékek szerves anyagának jelentős részét teszik ki. A talajok szervesanyag-tartalmának 60-70 %-át humuszanyagok adják. Becslések szerint a talajok szerves kötésben lévő C tartalma $\sim 30,0 \times 10^{14}$ kg, a többi lelőhely C tartalma (az atmoszféra CO_2 tartalma $\sim 7 \times 10^{14}$ kg, a biomassza C tartalma $\sim 4,8 \times 10^{14}$ kg, a vizek C tartalma $\sim 7,5 \times 10^{14}$ kg). Keletkezésük végsősoron a napenergia növények általi primer megkötése révén, az atmoszféra CO_2 szenének szerves kötésbe kerülésére vezethetők vissza. A humuszanyagok jelentősége alapvető a talajképződés révén a bioszféra kialakulásában, a Föld felszínének hőháztartásában és C-rezervoárként közvetlenül a légkör összetételének alakulásában.⁵²

A humuszanyagok természetes körülmények között a kémiai és biológiai degradációnak igen jól ellenállnak. Baktériumok, gombák nem bontják le a kész humuszt, azonban a kismolekulájú prekursorok felhasználása révén a humuszképződést akadályozhatják.¹⁴C-kormeghatározás vizsgálatok alapján megállapították a humuszféleségek korát egyes talajokban. A könnyen oldódó frakciók kora 25 év, míg a nem oldódó Ca-humáté 1400 év, vagy kedvező talajtani viszonyok mellett akár 4-5000 év is lehet.⁵² A humuszok részt vehetnek különféle geológiai folyamatokban, pl. ércek dúsításában, stb. A magyarországi uránlelőhelyek kialakulásában is alapvető szerepük volt.⁶¹⁻⁶⁴

A humuszanyagok, attól függően, hogy honnan és hogyan nyerjük azokat, lényegében más és más anyagok. A humusz elnevezés nem jelent egy sztöchiometriailag és szerkezetileg jellemezhető vegyületet. A

humuszok az alapján, hogy azok milyen prekursorokból állnak, hogyan és milyen körülmények között képződtek, jelenleg hol találhatóak – az agyagásványokhoz hasonlóan – sok félek lehetnek. Jellemzésükre szintén felhasználjuk származási helyük megjelölését és kinyerési, előállítási módjukat.^{7,35,36,49,51}

Ennek ellenére a kémiai szerkezetük leírásával kapcsolatban mégis kialakultak olyan elméleti, és gyakorlati megközelítések, amelyek segítségével némileg áttekinthető, egységes képet alkothatunk róluk.

Egyik legrégebbi általános vizsgálati eljárás humuszanyagok híg savakban és lúgokban történő oldékonysági viszonyain alapul. Ez a módszer az anyag kinyerésén túlmenően már annak kvalitatív és félkvantitatív jellemzésére is szolgálhat. Így ezen az alapon megkülönböztetjük:^{7,35,36}

- a savban és lúgban is oldható fulvósavakat (móltömeg néhány ezer),
- savakban nem, de híg lúgban oldható humin savakat (móltömeg néhány ezertől több millióig terjed). Ezeket további oldószer frakcionálással tovább bonthatjuk, úgy mint:

himetomelánsav barna huminsav szürke huminsav nehezen oldódó huminsav oldhatatlan humuszszen.	↓	/móltömeg nő/
---	---	---------------

Az így kapott frakciók a – a kinyert móltömegén túlmenően – igen eltérnek a komplexképző és kolloidkémiai viselkedéseikben is.^{7,55}

A fulvósavak egyik lehetséges szerkezete, hogy hidrogénhid kötések által összekapcsolt fenol-karbonsav asszociáciátumokból épülnek fel.^{7,35,36} Ezeken belül különböző méretű hidrofób üregek alakulnak ki, melyekben különböző anyagok ún. enkapszulációs mechanizmussal megkötődhetnek. Ezen kívül a fulvósavaknak még nagyszámú, lehetséges szerkezeti modelljét alkották meg, amelyekben a molekulákat monomerből felépülő asszociációs komplexeknek, vagy valódi kémiai kötéssel létrejövő makromolekuláknak írják le.^{7,53,55}

A huminsavak pontos jellemzése már sokkal nehezebb feladat, mely sokszor ellentétes nézetek, heves viták tárgya.^{7,55}

A huminsavak molekulatömegének, s különösképpen a molekula méretének és alakjának vizsgálata napjainkban is a kutatók érdeklődésének gyújtópontjában áll. A mai álláspont szerint a méret és az alak alapvető fontosságú, hogy megértsük a humuszanyagok számtalan alapreakciójának

és sokoldalú „kölcsonhatásának” okát más anyagokkal, vagy hozzá hasonló rendszerekkel.⁵⁵

3 fő kutatási irányvonal alakult ki napjainkra.⁵⁵

Első elmélet szerint vizes oldatban egy „random coil” statisztikus, klasszikus makromolekuláris gombolyagformát vesznek fel.^{56,57,69}

A második teoria lényege, hogy a kisebb molekulák vagy molekulaegységek nem polimerizációval, hanem „kölcsonhatások” révén molekuláris asszociációs struktúrát alkotnak, és így jönnek létre a nagyobb humuszmolekulák.^{58,59,60,74,76}

A harmadik elképzelés szerint a humuszanyagok pszeudomicellaként találhatók az oldatban.^{55,58,59,60,77,76}

E két utóbbi elképzelés alapján esernyőszerű, vagy lebegő medúza alakúnak képzelik el oldott állapotban a humuszmolekulákat.⁵⁵

A régebbi, hagyományos modell az ún. makromolekuláris elképzelés, bár ebben sem zárják ki teljesen a valódi kémiai kötések által létrejött óriásmolekulák további aggregációját, asszocióját.^{60,66}

A humuszmolekulákat korábban részlegesen lebomlott óriásmolekulák, főleg poliszaharidok, pl. lignin biológiai, primer bomlástermékének tekintették, mely elsősorban mikrobiológiai degradáció eredménye volt. Ez volt az úgynevezett lignin-elmélet.^{35,51,55,65}

Később, az abiotikus humuszképződés hívei úgy vélték, hogy a biológiai és kémiai folyamatok által részlegesen lebomlott prekursorokból képződnek a humuszanyagok. A többnyire kondenzált aromás vegyületekből álló egységek spontán, felületi katalízis során, biológiai folyamatok közrejátszása nélkül kapcsolódnak egymáshoz.^{7,68} Ez a kapcsolódás lehet lineáris kiterjedésű, de a polimerizáció egyszerre a tér három irányába is megindulhat.^{7,55,65,66,67}

A makromolekuláris elképzelés alapján Schnitzer (1980) szerint a humuszanyagok flexibilis lineáris polimer szerkezetűek alacsony mintakonzentráció, viszonylag kis, semleges elektrolit koncentráció és magas pH-érték mellett.⁶⁹ A mintakonzentráció ill. az elektrolit koncentráció növelése (10^{-1} M-nál már nagyobb 1:1 elektrolit koncentráció) az egyenes polimer láncokat összegombolyodásra készíti. Nagy mintakonzentráció esetén a polimerek az elektrolit koncentráció nagyságától és a pH-tól függetlenül is összegombolyodnak, és tömör, töltetlen, rigid szferokolloidokat alkotnak. Ezeket az elméleteket főleg viszkozitás és felületi nyomás méréseivel támasztották alá. Egyes szerzők, mintegy elméletük megerősítésére, megadják a Staudinger- féle összefüggés κ és α

állandóinak értékét is. Ily módon lineáris makromolekulaként kezelhetők a humuszanyagokra kapott intrinszc viszkozitási adatok.^{53,66,69,79,201-206}

Az elképzelések igazolására egyes szerzők a humuszanyagokról különböző körülmények között scanning elektronmikroszkópos képeket készítettek. A fulvósav és huminsav rétegekről különböző pH-értékeken készítettek felvételeket. Azt találták, hogy a fulvósav pH 2-10 között, a pH növelésével eleinte igen vékony szálakat képez, majd a H^+ ion koncentráció csökkenésével a szálak vastagabbak, s végül egy filmszerű, kompakt réteget képeznek egy adott felszínen. Hasonlóan viselkednek a humuszanyagok is, bár a lemez képződéséig nem jutnak el. A szálak legtöbbször random elágazásúak, hosszuk 6-7 μm . Összevetve a fulvósavak és humátok molekula méretével és ebből következő móltömegével, ezek a szálak minden valószínűség szerint párhuzamosan asszociálódtak, micellászerű képződmények, vagy azok aggregátumai lehettek. A szerkezet gyakran fraktálszerű asszociációs képződményekre utal. A szerzők azt a lehetőséget sem zárták ki, hogy természetes körülmények között, az ásványokon megkötődve a humuszanyagok ez utóbbi szerkezetet is felveszik.^{70,71}

Más szerzők oszlopkromatográfiás molekula frakcionálós elválasztási módszerrel látták igazolni a humusz makromolekuláris szerkezetét, miszerint az elválasztás során kapott frakciók jól jellemezhető, egységes, stabil szerkezetű nagymolekulák.^{63,72,73,77} Azonban a méret szerinti frakcionálás módszerével a „micellás” elméletet is alátámasztották.⁷⁴ Hasonló szándékkal elvégzett ultracentrifugációs móltömeg, méret és alak meghatározások is igazolni láttatták a makromolekuláris elmélet létjogosultságát.^{75,77}

A későbbiek folyamán a lineáris makromolekuláris elképzelés úgy módosult, amely szerint a nagymolekulák háromdimenziós, kissé elnyúlt, lapos képződmények. Ezeket kémiai keresztkötések, intermolekuláris H-híd vagy Van der Waals kötések kötik össze.^{65,77} Az így létrejött struktúra poláris csoportjai a külső, hidratált fázisában helyezkednek el, míg apoláris részeik egy belső hidrofób magot vagy üreget képeznek. A külső rész az ionos kölcsönhatásokért felelős, míg a belső képes hidrofób vagy nem ionos anyagok megkötésére ún. enkapszulációs folyamat révén. Számítógéppel végzett modellkísérletek szintén igazolták ez utóbbi feltevéseket.^{68,77}

Ez a modell megtartja a makromolekuláris elmélet szerkezeti magyarázatát, de már értelmezi a humuszanyagok jól ismert felületaktivitását túlmenően a humátok különböző komplexképző ill. adszorbeáló hatását is. Ezek szerepe mezőgazdaságban, a talajképződési folyamatokban, ökológiában és környezetvédelemben óriási.

A humuszanyagok heterodiszperzitása, felületaktivitása és „moláris” felületigénye alapján valószínűsíthető, hogy a nagyobb humusz molekulák háromdimenziós, több milliós móltömegű frakciói kisebb móltömegű humusz alegységek vagy fulvósavak összekapcsolódásával jönnek létre.^{48,49,77} Ezt látszanak alátámasztani az egyes gélszűrési frakcionálási vizsgálatok is.^{73,77} Ezeket az eredményeket megerősítették pyren-fluoreszcens és dinamikus fényszórás mérésekkel, valamint komputer szimulációs vizsgálatokkal is.^{59,65,69,77}

A kisebb molekulák asszociációja úgyis létrejöhet, hogy molekulák, illetve kisebb humuszalegységek összekapcsolódnak pl: H-híd vagy π -kötésekkel és töltésátmeneti komplexképződéssel.^{7,55} Tipikusan így épülhetnek fel fulvósavakból a nagyobb humuszmolekulák. Az így összekapcsolódó, szoros strukturális és funkcionális, stabil egységeket domaineknek nevezzük. Ezek a domainek megtartják egyedi tulajdonságaikat további összekapcsolódást követően is.^{49,78} Ezekből az építőegységekből, mint „előre gyártott” elemekből, – a fizikai és kémiai környezettől függően, – különböző nagyságú összetett óriás „molekulák” jönnek létre. A domainek belsejében, attól függően, hogy találhatók-e bennük idegen anyagok, vagy sem, s ha vannak azok milyen módon, és állapotban helyezkednek el, expandált gumyszerű vagy kondenzált üvegszerű domainről beszélünk.⁷⁸

A kötésekkel összekapcsolódó, molekuláris felépítésű szerkezeteknél lazább felépítést tesznek lehetővé a micellaképződéshez hasonló, asszociációs folyamatok. Lényegében itt is – a klasszikus micellaképződéshez hasonlóan – a hidofil és hidrofób régiók orientációs és asszociációs kölcsönhatásairól van szó.^{5,7,57,60,82}

A humuszanyagok jól ismert felületi feszültségcsökkentő hatása erősen pH függő, ami a hidofil, savas csoportok nagy száma miatt a H^+ ion koncentráció növekedésével jelentősen csökken.^{7,49,65} A humusz molekulák felületaktivitása a konformációs hatásra visszavezethetően a hőmérséklet hatására is drámaian csökken. A koncentráció – felületifeszültség függvény alapján különböző humuszanyagoknál eltérő a felületaktivitás mértéke.

A CMC érték, pontosabban CAC (kritikus aggregációs koncentráció) könnyen meghatározható a humuszoldatok felületifeszültség-mérései alapján. A kialakult asszociációs struktúrák paraméterei pedig fényszórás, – kisszögű röntgenszórás-, valamint viszkozitás méréssel, és ultracentrifugálással megállapíthatók.^{49,55,59,60,75,79,81,82}

A nagy molekulák összetekeredését követő belső elrendeződést is egy micellaképződési, ún. intramicelláris asszociációnak tartják.^{49,58}

A kialakult micellák által a hidrofób térrészben hidrofób anyagok szolubizálódhatnak, a valódi micellákhoz hasonlóan. Több humusz-alegység együttesen, a klasszikus szolubilizációval analóg módon, közvetlenül is képes szolubilizálni ásványi nanorészecskéket, amely folyamat során ásvány-humát mikrostruktúrák jöhetnek létre.^{65,78}

A felületaktív humusz molekulák a víz- levegő határfelületen történő feldúsulása fontos tényező, többek között pl. a vízi ökoszisztémák kialakulásában is. Természetes körülmények közepette is képesek mono- és bilayerek kialakítására a vizek felszínén. Egyrészt csökkentik ott a felületi feszültséget, és akadályozzák a gázok szabad diffúzióját.⁴⁹

Hasonló, sokszor membránszerű struktúrát hozhatnak létre víz – szilárd határfelületeken pl. kolloidális diszpergált ásványok határfelületén is, ahol mono – és bilayereket, Langmuir-Blodgett film analógokat hozhatnak létre.^{49,58,82,83} Ezek a vizekben, az iszapképződési folyamatokban, szárazföldi viszonyok között a talajképződésben játszhatnak fontos szerepet. Ez a burkolásos folyamat a humuszszerkezet makromolekulás elképzelésének nézőpontja irányából, makromolekuláris védő és érzékenyítő hatásnak is tekinthető.^{49,50,82} Eredménye lényegében az ásvány-humusz komplexumok kolloidstabilitásában jelentkezik, illetve ásványkolloidok peptizációs folyamataiban.⁵⁰ Használják éppen azért a humuszt egyes finomeloszlású ércek kinyerésekor is, hasznosítva e jelenséget.⁶¹⁻⁶⁴ Jelentős szerepük van a természetes vizek ásványi lebegőanyagainak kolloid stabilitásában is.^{49,83}

A humuszmolekulák a felülethez admicella vagy hemimicella képződés során is kötődhetnek.^{60,80-86}

2.2.1.1.4. Az agyag – humusz komplexum kialakulása

A szárazföldi talajképződés folyamán létrejött, humuszanyagok, többnyire ásványokhoz kötötten, relatíve alacsony víztartalmú közegben találhatók.^{7,35,36,48,49}

Általában a talajok szervesanyag tartalma, így humusztartalma nem nagy.^{7,35,36,198} A mi éghajlati és geológiai viszonyaink között humuszban gazdag talajnak nevezhetjük már az 5-7% humusztartalmú talajokat is.^{35,36,198}

A talajban található szerves anyagok e látszólag kis mennyiségük ellenére is alapvetően meghatározzák a talajképződési folyamatokat, a talajok tulajdonságait és termékenységét.³⁵

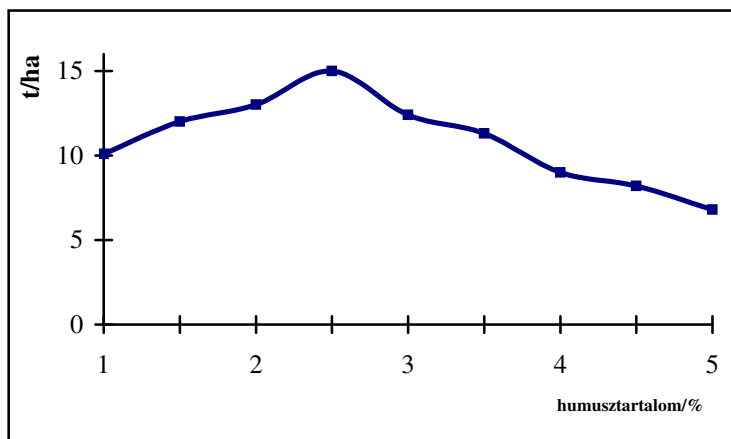
A talaj fizikai megjelenésétől függően beszélhetünk egy fizikai talajtípus humuszgazdagságáról.^{35,36,198} Ezt láthatjuk az 1. táblázatban.

<i>Jellemzés</i>	<i>Homok</i>	<i>Vályog</i>	<i>Agyag</i>
	<i>Humusztartalom</i>		
<i>Humuszban szegény talaj</i>	<1%	<2%	<2%
<i>Humuszos talaj</i>	1,1-2%	2,1-4%	2,1-5%
<i>Humuszban gazdag talaj</i>	2,1-6%	4,1-8%	5,1-10%
<i>Kofu-talaj</i>	6,1-25%	8,1-25%	10,1-25%
<i>Tőzegtalaj</i>	>25%	>25%	>25%

1. táblázat. Talajok minősítése humusztartalom alapján¹⁹⁸

A nagy humusztartalom lerontja a talaj porozitását oly módon, hogy eltávolítja egyrészt a kőzet/ásvány szemcséket egymástól, miközben a pórusokat a humusz liogél tölti ki.^{97,99,182} Így a nagy szervesanyag-tartalmú tőzegtalajok (humusz >25%) porozitása már >70%.^{36,198} Vagyis, ugyan a tőzeg bomlása jó tápanyagforrást jelenthet a növény számára, de a porozitás kedvezőtlen arányából következő rossz átszellőzőtség és tápanyagmozgás következtében a látszat ellenére nem jelent feltétlenül jó termőhelyet egy nagy humusztartalom.

Vizsgálták mezőgazdaságilag hasznosított területeken a porozitás, és a termés hozam összefüggését, és azt állapították meg, hogy a legnagyobb hektáronkénti hozam a talajok 60%-os porozitás értéke körül van.¹⁹⁹ Ez a jelenség sok esetben a talaj tömörségén, és bolygatlan jellegén túlmenően a humusz-mennyiségének arányából is következhet. Így a talajok termékenységének egyik feltétele az „ideális” kőzet-humusz arány.^{35,36,87,197,198} A másik feltétel, hogy a nagy humuszmennyiség a humuszok erős adszorbeáló és komplexképző hatása miatt a növények számára az egyébként nagy mennyiségben jelenlevő táp-, nyom- és mikroelemeket visszatartja.^{7,35,36,61-67,197} Ezért a növényeknél hiánybetegség vagy akár életképtelenség is előállhat. Így az igen nagy humát tartalmú területeknek a várttal ellentétben az esetek többségében rosszabb a mezőgazdasági hasznosíthatóságuk. Általában a lecsapolt mocsarak, lápok stb. nem is alkalmasak rövid időn belül sikeres mezőgazdasági termelésre.⁸⁷ Vizsgálták egyes mezőgazdasági talajok termésátlagait a termőterület humusztartalmának függvényében. Példaként a kukorica termésátlagát láthatjuk a mezőgazdasági talajok átlagos humusztartalma függvényében az 1. ábrán:⁸⁷



1. ábra. Kukorica termésátlagai a talaj humusztartalmának függvényében (Baranyai nyomán)⁸⁷

A humátok, és humuszsavak valamint az agyagásványok közötti kölcsönhatások leírására valószínűleg a humuszanyagokról kialakult álláspontok miatt is, az irodalomban gyakran ellentmondó adatok és nézetek látnak napvilágot.^{7,49,55}

A humuszanyagok és agyagásványok között különböző kémiai kötések és fizikai kölcsönhatásokat feltételeznek. A humuszanyagok, anionos szerves polielektrolitok. Az agyagásványok szintén negatív felületi töltésű, de szervesetlen polianionok. A humuszanyagok és agyagásványok között, – amikor a humátok disszociált állapotban vannak – a taszítóhatásnak van nagy valószínűsége, így a komplexképződés látszólag nem jöhetne létre. Ennek ellenére mégis tapasztalati tény, hogy az agyag-humusz képződmények létrejönnek.⁸⁰⁻⁸⁶

A disszociált humátok számára kedvező megkötődési helyet csak az agyagásványok kristályélein találunk. Ezeken a helyeken a lezáratlan kristályszerkezetből adódóan pozitív töltésfölösleg áll elő az *Al* és *Si* atomok körül, melyek töltése a szilikát rétegben a pH-tól független. Így ez esetben a kötődést közvetlenül a kovalens kötés biztosítja.^{7,49,88}

Amennyiben a kristályél negatív töltésű, az oxigén tartalmú részéhez cserélhető kation, pl. Ca^{2+} ion kapcsolódhat, mely az él negatív töltését semlegesíti.⁴⁹ Így kation hidakon keresztül valósulhat meg a kötődés. Mivel az élek által szolgáltatott kötőhelyek „koncentrációja” kicsi, a komplexképződési folyamatban ez a lépés nem számottevő

jelentőségű.^{7,49,88,89} Ebben az esetben a lapokon kialakult kationhíd szerepe lesz a döntő. Az agyagásvány egészére nézve az éleken történő megkötődés így nem lesz jellemző. Amennyiben komplexképzőkkel blokkolják az élek töltéseit, – pl. hexametfoszfáttal – akkor elkülöníthetők a lapokon és éleken történő megkötési folyamatok.^{84,88}

Kaolinit esetén a humuszsavak és az ásvány között csak a kristály-élen való kötődés valósulhat meg. Az illit szintén kevés humuszt képes adszorbeálni. A cserélhető kationokat már a bazális síkhoz is kötötten tartalmazó illit esetén viszont a laphoz képest az élen történő kötődés elhanyagolhatóvá válik.⁸⁸ Ennek eredménye a nagyobb mértékű ásvány/humusz arány a kialakult komplexumban.⁸⁸ A cserélhető kationokat a rétegek között is tartalmazó, de d_{001} irányú expanszióra is képes montmorillonitnál humuszanyagok a már rétegek közötti, lapmenti megkötődése lesz a döntő.^{7,49,88,89,90}

A montmorillonitok interlayer régióiban, bázislapokon történő megkötődési folyamatok elsősorban az adszorbeálódó humátok fő jellemzőitől függenek. Ezeket pedig ezen szerves polianionok felületi töltését befolyásoló tényezők, úgymint a molekulák funkciós csoportjainak mennyisége és minősége, a molekula alakja és méretei határozzák meg. A molekula tulajdonságait pedig a külső tényezők: a közeg pH-ja és ionerőssége, vagy semleges elektrolitok koncentrációja is nagymértékben befolyásolja. A pH csökkenésének hatására a molekula összegombolyodik, és csökkenhet az elektrosztatikus taszítás az ásvány és a szerves molekula között, így nőhet az adszorpció valószínűsége. A pH növelésével, kis elektrolit koncentráció mellett az adszorpció sok esetben nem is következik be.⁸⁰⁻⁹⁰

Fulvósavakat vizsgálva azt találták, hogy pH 5 alatt számottevő adszorpciójuk következik be a Na-montmorilloniton, és csak pH 2,5-en valósul meg a „teljes” adszorpció. Az adszorpció során az agyagásvány TOT rétegei d_{001} irányban duzzadnak, s a bázislaptávolság $9,87 \text{ \AA}^0$ -ról $17,5 \text{ \AA}^0$ -re növekszik. Ezt úgy magyarázzák, hogy pH 4 alatt a fulvósav úgy viselkedik, mint egy kisméretű töltetlen szferokolloid, és a kis méreténél fogva képes behatolni a lemezek közé. A duzzadás mértéke a szferoid fulvósav molekulának kétszerese, vagyis csak az egyes lapokhoz kötődik, – s nem a lapok között képez hidat, – kötődve egyszerre mindkét lemezhez.⁹⁰

Számítások alapján pH 5 fölött azonban a fulvósav már csak az élekhez kötődik. A lapok közötti adszorpcióról bebizonyosodott, hogy irreverzibilis. Hasonlóképpen viselkedett ilyen esetben a Ca^{++}

montmorillonit is. Az összegombolyodott molekula nem kémiai, hanem ebben az esetben fizikai adszorpcióval kötődött meg.⁹⁰

A rétegek közötti, és egyéb, külső lapon történő megkötődési folyamatban a cserélhető kationok döntő szerepe akkor nyilvánul meg, ha a humusz komponens nem töltetlen, és a komplexképződésre alkalmas savas csoportok disszociált állapotban vannak. Ilyenkor az ún. hídvegyületekkel történő kötés erőssége jóval túlhaladja az ekkor fellépő elektrosztatikus taszítást. Ekkor az agyag- humusz komplex létrejön, komplexképződés vagy kémiai adszorpció révén.^{49,65,80,86}

A humátok – mivel igen erős komplexképző sajátsággal rendelkeznek a felületen rögzített ionokkal erősebb belső, és gyengébb külső szférás komplexeket hoznak létre.^{49,89,90} A humátok egyes fémionokkal alkotott komplexeinek stabilitási állandói pH függőek. Az elektrolitok összetétele, elsősorban a pH, de az ionerősség is ezt az erős kölcsönhatást befolyásolni képes. Ezért az elektrolitok összetételei ezen a módon is alapvetően meghatározzák az agyag-humusz kölcsönhatások jellegét.

Mint említettem, a montmorillonitok igen nagy kationcserélő képességgel rendelkeznek. Így ha ezek rétegeit a megfelelő ioncsere egyensúlynak megfelelően telítjük különféle 1,-2,-3 értékű kationokkal, a réteglapok eltávolodnak.⁸⁹ Ha ezután ezeket az előkezelt agyagásványokat fulvósavval hozzák össze, azt tapasztalják, hogy a rétegek duzzadása meglepő módon a vizsgált kationok expanziós hatásával lesz arányos. Elvileg azt várhatnánk, hogy a duzzadás mértékét elsősorban a fulvósav-fémionok stabilitási állandói, vagy a fulvósavak méretei határozzák meg. Ezzel szemben arra következtettek, hogy a fulvósav a vizet helyettesíti a szilikát rétegben rögzített fémion környékén. Így a fulvósavakkal legjobb komplexképző hajlamú Fe^{3+} -nak van minimális duzzasztó hatása. Ezzel szemben a környezetszennyező Pb^{2+} és Cu^{2+} , – melyeknek adott esetben jóval kisebb a stabilitási állandójuk a humátok komplexeiben, – okozzák a legnagyobb duzzadást a fulvósav jelenlétében.

A rétegek közé, $\text{pH} < 4$ esetén a fulvósav nem mint komplexképző, hanem továbbra is töltetlen rigid szferokolloidként jut be. Ekkor ebben a szerkezeti állapotában csak asszociálódni képes a rétegek között az ionokkal.^{89,90} Ez ellentmond annak az elképzelésnek, hogy a kötődést erős komplexképződéssel járó kationhíd kialakulása jelenti a kristály lapokon. Más kutatók viszont azt találták, hogy a kationok koncentrációját növelve a lapokon, az adszorbeált humát mennyisége azokkal arányosan növekszik. $\text{pH} 7$ körül fulvósavak esetén már nem sikerült kimutatni interkalációt.^{89,90}

A nagy molekulaméretű huminsavak szterikus gátlások miatt azonban még alacsony pH-n sem épülnek be a rétegekbe. Így azok csak a szemcsék, „stack”-ek vagy filmek felszínén adszorbeálódhatnak.^{89,91,92}

A fulvósavak adszorpcióját lineáris izotermákkal írják le, melyet a molekulák rétegek között történő behatolásával magyaráznak.

Semleges elektrolitok már igen kis koncentrációban is megnövelhetik az agyag-humusz kölcsönhatást. Meglepő módon nagy molekulájú egyéb polielektrolitok ezzel ellentétesen viselkednek. Vizsgálták a humusz rendszerek modelljeként egyes elektrolitok aromás oxikarbonsavak adszorpciójára gyakorolt hatását agyagásványokon, s ott fordított hatást tapasztaltak.^{67,68,80-86}

Nem pórusos ill. belső réteggel nem rendelkező, azonban komplexképződésre hajlamos, a humusszal ellentétes töltésű ásványok esetében az adszorpció a lemezes szerkezetű agyagásványokkal szemben fordított jellegű. Hematiton a felszíni adszorpció a fulvósavakkal ellentétben a nagy molekulájú huminsavaknak kedvez. A folyamatban elektrosztatikus és komplexképződési folyamatok vesznek részt.^{93,96}

Többnyire a montmorillonit rétegek üledéktérfogata, lap-lap távolsága és átjárhatósága 0,1 M NaCl jelenlétében mutat szélső értéket. Hasonlóan egyes humuszmolekulák stabilitása és kölcsönhatási energiája is ennél az elektrolit koncentrációnál a legnagyobb. Ez a jelenség valószínűleg lényeges tényező lehet az agyag-humusz komplexek kialakulásában, és azok magyarázatában.³⁷⁻⁴²

Az ásványi szemcséket humusz alegységekből álló asszociátumok is körbevehetik, s egy micellaképződéssel együttjáró „szolubilizációs” folyamatot is feltételezhetünk. Ekkor több humusz molekula összekapcsolódik a humuszképződés aggregációs szemléletének megfelelően, és ennek belső terében foglal helyet az ásványi komponens.^{65,83,94}

A humuszképződés aggregációs elmélete szerint a humuszanyagok micelláris szerkezetű, membránszerű képződményeket hoznak létre.⁹⁴ Ezzel mintegy beburkolják az ásványokat, egy vagy több réteget vonva azok köré. Ez a membrán-micella modell „scanning force microscop”-al jól tanulmányozható. Ez a burkolatlan ásványi szemcsék BET felületének meghatározásával, majd polimerrel vagy humusszal történő reagáltatása után újbóli felület – meghatározással egyértelműen igazolható. A BET felület jelentősen csökken a humusz pórusokat eltömítő, és a szemcsék külső felületét bevonó hatása miatt. Hasonló felületi arányokat lehet

kimutatni talajszemcséken, azt követően, hogy azokat a hozzájuk szorbeálódott szerves anyagaiktól megfosztották.^{83,94}

A humuszmolekula alegységek az ásvány felületén asszimetrikusan is adszorbeálódhatnak, hemicella ill. admicella képződési folyamatban. Ilyen esetben azok igen nagyfokú asszociációra is képesek lehetnek. Egymással a kialakult óriásmicellák ezt követően a felszínen további aggregációs, flokkulációs folyamatokban is részt vehetnek.^{80-87,94}

Elektrolitok hatására, vagy az agyagásványok és a humuszanyagok koncentrációjának növekedése eredményeképpen maguk az agyagásványok és a humuszanyagok is aggregálódhatnak vagy koagulálhatnak egymással. Azonban ha humuszanyag és agyagásvány egymással kölcsönhatásba kerül, azt heterokoagulációnak vagy ún. koaggregációnak is tekinthetjük.⁸⁰⁻⁸⁷

Ez esetben nehéz elválasztani ezeket a lépéseket az adszorpciós folyamatoktól. Természetesen, az összekapcsolódott strukturák azután már nem additív vagy kolligatív módon hordozzák a kiindulási komponensek tulajdonságait.^{95,96}

Az így kialakult rendszerekről megállapítható, hogy az agyag-humusz komplex ioncsere kapacitása, szorpciós sajátága, viszkozitása kisebb lesz, mint az azokat felépítő komponenseké. A különbség annál nagyobb, minél kisebb a humuszsav-agyagásvány aránya pl. egy szuszpenzióban. Megállapítható, a várttal ellentétben, hogy a keverék viszkozitás száma csökken a humusz arányának növekedésével. Ez a jelenség a két komponens közötti kölcsönhatás erősségének növekedésével hozható összefüggésbe.^{95,96}

Ezt támasztják alá azok a tapasztalatok is, mely szerint híg szuszpenzióban a humusz-montmorillonit arány csökkenésével maga az ásvány felületén megkötött humuszmennyiség is jelentősen megnő. Megvizsgálva jelenséget különböző komplexképző kationok jelenléte mellett, szintén ez a tendencia volt megfigyelhető. A különbség csak annyi, hogy a fémionok humusz-komplexképző sajátosságainak mértékében az adszorpciós görbéket a H-montmorillonithoz képest párhuzamosan, pozitív irányban tolták el.^{95,96}

2.2.1.1.5. A talaj oldható komponenseinek mozgását leíró egyenletek

A talajok oldható komponenseinek mozgása azóta vált gyakorlatilag fontos kérdéssé, hogy a trágyázást bevezették a talajművelési eljárások sorába.^{7,8,9,14,15,16,31}

A probléma tárgyalása során elsősorban a talaj tápanyag megkötését, és visszatartó képességét emelték ki.

A másik szemlélet a talajok vízgazdálkodásából kiindulva próbálta megközelíteni a talaj vizes fázisában oldott anyagok mozgását.

Lényeges szemléletbeli változást hoztak a transzportfolyamatok vizsgálatában a második világháború ideje alatt végzett nukleáris kísérletek, majd az azokat követő atomtámadások nyomán a talajra kihullott radionuklidok tanulmányozásai. Az ezt követő években jelentősen megnőtt az igény a radioaktív anyagok talajokban történő mozgásának kvantitatív leírására.^{8,9,31} (Ez a tizenöt éve bekövetkezett csernobili reaktorbaleset után ismét aktuális problémává vált.)

Ezekben az időszakokban váltak ismertté az ioncserefolyamatokat is magukban foglaló, különböző kromatográfiás elméleti alapon nyugvó, transzportfolyamatokat leíró egyenletek. (De Vault, 1943; Thomas, 1944; Glueckauf, 1944; Lapidus-Amundson, 1952, ...stb)^{8,9,30}

A kromatográfiás elméletek Rible és Davis (1955) munkássága által törtek be a talajtani tudományokba. A szerzők De Vault modelljét alkalmazták.^{7,8,9}

Az adszorpciót, ioncserét, diffúziót és áramlási jelenségeket magukban foglaló modellek jelentős előrelépést jelentettek a talajokban történő transzportfolyamatok leírására.^{7,8,9,32,33}

Ezek a matematikai megközelítések meghonosodtak a talajok transzportfolyamatainak modellezésében, s a talajtani szakembereknek köszönhetően jelentős fejlődésen mentek át.^{32,33}

A talajokban lezajló transzportfolyamatok kísérleti modelljei, és azok matematikai leírásai ma már szinte kivétel nélkül visszavezethetők ezekre az alapösszefüggésekre.

A ma használatos kísérleti és matematikai modelleket Filep szerint a következőképpen osztályozhatjuk:^{7,32,33}

1., determinisztikus modellek (talajok és talajmodellek laboratóriumi vizsgálatára alkalmazzák)

– mechanisztikus modellek:

főleg sebesség paramétereket tartalmaznak
(Thomas,- Heister,- Vermeulen elmélet)

– funkció modellek:

a sebesség mellett az anyag mennyiség változását is
figyelembe veszik

2., sztochasztikus modellek:

- valós talajok helyszíni vizsgálatára alkalmazott modellek
- lehetnek mechanisztikus és nem mechanisztikus jellegűek.

A determinisztikus modellek a mi kísérleteink számára fontosabbak, ezeket a következőképpen csoportosíthatjuk.

Az anyagtranszportot leíró egyenletek egy része a definiálható kiindulási paraméterek miatt konvekciós és diszperziós egyenletekből indul ki.

Ezek lehetnek:

- Egyensúlyi modellek
feltételezik, hogy a megkötődés azonnal beáll kisebb áramlási sebességek esetén
- Tranziens áramlást leíró egyenletek
faktoral kifejezett, adott komponens mozgását leíró egyenletek
- Nem egyensúlyi modellek:
feltételezik, hogy az egyensúly beálltának akadályai lehetnek
- „Two-site” modellek
gyorsan és lassan kötő helyeket tételeznek fel
- „Two-region” modellek
a folyadékfázist mobilis, makropórusban levő,- és immobilis, mikropórusos elhelyezkedésű részekből állónak tekintik (A konvekció a makropórusban, a diffúzió a mikropórusban játszódik le.)

A talajok transzportfolyamatait legtöbbször ún. kromatográfiás oszlop modellek kísérleti eredményei alapján írják le.

A másik, viszonylag jó, de kevésbé elterjedt módszer a rögzített töltésű, pórusos membrán modell rendszerek mérésein alapszik.^{28,29,30}

A matematikai leírás szerint lehet kinetikai és egyensúlyi megközelítésű modellek.

Többek között idetartozik Lapidus-Amundson egyenlete és a hozzá hasonló Glueckauf féle leírás ahol a diszperziós, konvekciós folyamatokat veszik figyelembe.

2.2.1.2. Transzportfolyamatok mérései radioabszorpciós és elektrokémiai módszerekkel talajokban és talajmodellekben

2.2.1.2.1. Transzportfolyamatok vizsgálata ún. módosított elektróddal

A vékonyabb rétegben, filmekben történő, a réteg felületére merőlegesen történő transzportfolyamatok mérése a réteg vastagság csökkentésével mind nagyobb nehézségekbe ütközik.^{97,98} A következő részben ismertetett radioizotópos módszer is csak legfeljebb a 30-100 μm vastag rétegben alkalmazható megbízhatóan.⁹⁸ Igen vékony rétegben transzportfolyamatok mérése módosított elektródok felhasználásával, megfelelő feltételek mellett azonban megvalósítható.^{97,99}

Módosított elektródoknak tekintjük az olyan elektrokémiai mérő eszközöket, melyek alapvető elektrokémiai jellemzőiket megtartják (potenciometrikus-, redox-, konduktometriás vagy ciklikus voltammetriás) miközben a bennük vagy a felszínükön lejátszódó folyamatok paramétereit a hozzájuk csatolt rendszerek fizikai, kémiai jellemzői szignifikánsan módosítják.^{100,101}

Az így létrehozott mérőrendszerek specifikussá tehetők vagy a módosítást jelentő anyagi rendszer, vagy az azt körülvevő elektrolit különleges sajátosságainak vizsgálatára. A specifikusság tovább fokozható, ha ezeket a módosításra felhasznált kémiai és fizikai struktúrákat még tovább alakítjuk, változtatjuk további kémiai, fizikai kezelések révén.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

A módosított elektródok kutatása megközelítőleg 30 éves múltra tekint vissza.

A módosított elektródok egy része úgy készül, hogy az alapelektrod felszínén polimerizációs, gélképző vagy asszociációs folyamatok által, *in situ* alakítanak ki vékony rétegeket.¹⁰¹

Egy ilyen típusú módosított elektród az ún. „agyag-módosított” elektród, melynek pályafutása Ghosh és Bard alapvető munkájával kezdődött.¹⁰⁹ A mérés lényege, hogy megmérjük, hogy a borítatlan Pt elektródon a különböző elektroaktív töltött vagy töltetlen, kis vagy nagy molekulák által kiváltott elektródfolyamatok hogyan változnak meg az elektródra felvitt agyagrétegen történő áthaladást követően.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

A méréseket legcélszerűbben ciklikus voltammetriás módszerrel végezhetjük el.¹⁰¹⁻¹⁰⁷ Vizsgáljuk a próbamolekula redoxpotenciál értékeinek

nagyságát a periodikusan változtatott potenciálérték függvényében és meghatározzuk a csúcsáramok maximális értékeit és helyeit.^{100,103} Ezeket a méréseket elvégezzük borítatlan (módosítatlan) és borított (módosított) elektródok esetén is. Ezt követően összehasonlítjuk a két esetben a kapott katódos csúcsáramok értékeit. Az áramok értékének viszonya felvilágosítást ad az adott tesztmolekula rétegbeli átjárhatóságáról, amely összefüggésben áll annak a relatív, látszólagos diffúziós együtthatójával és a tömbfázis és filmbeli koncentrációjával. Ezt a relatív áramot a Randles-Sevcik egyenlet segítségével adhatjuk meg, amely a következő:¹⁰¹⁻¹⁰⁷

$$R = \frac{I_{p,c}}{I_{p,c,b}} = \frac{A' \cdot D_{agy}^{1/2} c_{agy}}{A \cdot D_{old}^{1/2} c_{old}} \quad (28.)$$

ahol: A : a (borítatlan)módosítatlan Pt elektród felülete(m^2); A' : módosított elektród szabad felülete, azaz az elektród felszínére merőleges kapilláris rendszer összes felülete(m^2); D_{agy} és D_{old} (m^2s^{-1}): a próbarészecske agyagásványfilmbeli és oldatbeli diffúziós együtthatója; c_{agy} és c_{old} a próbamolekula film és oldatbeli koncentrációja($mol\ m^{-3}$). Továbbá figyelembe kell venni, hogy a $c_{agy} = \kappa c_{old}$; ahol a κ a próbarészecske megoszlási együtthatója az oldat, és a szilárd fázis között; valamint a $D_{agy} = \tau D_{old}$, ahol a τ : az agyagásványfilm pórusszerkezetének tekervényessége, azaz tortuozitása. A τ a rétegen belül bekövetkező mozgás valódi hosszát, az l_{eff} (m) hosszát jellemzi, s a koherens film vastagságától is függ. Ekkor felírható: $\tau = l_{eff} l^{-1}$. Rendezett, ideális filmben az elektródra merőleges kapilláris rendszerben $\tau = l$. $A' = A\Theta$, ahol Θ a film felületi porozitásának mértéke.

Így a relatív áramot a következőképpen is kifejezhetjük.¹⁰⁸

$$R = \Theta \kappa \tau^{1/2} \quad (29.)$$

A Θ : a térfogati porozitás a porodin liogél összes térfogatából (V_f) és az N számú összes nyitott pórusra eső térfogatának (V_p) a hányadosával adható meg.

$$\Theta = (V_{makro} + V_{átmeti} + V_{mikro}) V_f^{-1} \quad (30.)$$

Ha az $I_{pcborított} / I_{pcborítatlan} - f(v^{1/2})$ függvényt ábrázolva

ahol: I_{pc} = katódos csúcsáram, / A /
 v = potenciálváltozás sebessége, /Vs⁻¹/

függvény az origóba fut, akkor a folyamat diffúziókontrollált, ha nem, akkor egyéb részfolyamatok is meghatározzák a próbamolekula transzportját az agyagfilmen át.¹⁰¹⁻¹⁰⁷ A filmet kialakításától függően egy vékony, porózus membránnak is tekinthetjük.

Az agyagréteg tanulmányozására legsokoldalúbban a 2. ábrán látható rétegszerkezet alkalmas.¹⁰¹

2. ábra. A transzport folyamat helyei az elektród felszínén kialakított „face to face” szerkezetű agyagfilmben
 L: „lift”; F: „folyosó”; SZ: „szoba”, T: „tető”, A: elektród;
 (Fitch nyomán)¹⁰¹

Ha az agyagásvány vizes szuszpenzióját a nyugvó elektródra cseppentjük, ott abból szobahőmérsékleten „face - to face” struktúra alakul ki, míg magasabb, ~200 °C-on „card - house” szerkezetet kapunk. Abban az esetben, ha az elektródot szobahőmérsékleten, tengelye mentén forgatjuk, egy tömör „face - to face” szerkezet jön létre.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

Az elektród felszínéhez az agyagréteg beszárítás után általában fizikai Van der Waals kötőerőkkel kötődik mely azután megduzzadva a vizes oldatban, már nem válik el a szubsztrátról. Egyéb esetekben ún.

„linker” kötő anyagokat használnak, így bilayer felületű elektród kialakítására is lehetőség nyílik.¹⁰¹

A próba molekulák és ionok méreteiktől, ill. hidratációs viszonyaiktól függően juthatnak el az elektród felszínére.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

Ezekben a szárítással készített xerogél filmekben az aggregálódott, anizometrikus, lemezszerű részecskék lap-lap (rendezett, tömörebb szerkezet,) vagy él-lap (lazább szerkezet) elrendeződésűek. A tömör szerkezetű filmek kevésbé átjárhatók, sok esetben akár szigetelők is lehetnek. A lazább szerkezetű filmek többé-kevésbé átjárhatók a Pt alapelektrodon oxidálható-redukálható próbamolekulák vagy ionok számára. A porodin szerkezetű, – duzzadás után már liogélben – a próbamolekulák mozgása a montmorillonit rétegekben, mint pórózus szemcséjű halmazban történik.^{97,99} A transzportfolyamat az aggregátumok közötti, folyadékkal kitöltött makro- és mezopórusok labirintusaiban, a szemcsék közötti hézagokban, valamint az aggregátumokon belül a TOT rétegek között játszódik le.¹⁰⁸ A nagy molekulák, makromolekulák, a merőleges pórusokba „lift”-be nem férnek be, így azokat eltömítik, és a film-folyadék határfelületén helyezkednek el, jelentősen csökkentve a réteg átjárhatóságát.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

Kisebb molekulák és ionok „folyosó”-n és „lift”-eken át, kanyarutos pórus és kapilláris rendszerben képesek elérni az elektród felületét.¹⁰¹ A sebességet a megtett út hossza, a rétegszerkezet, – a molekula diffúziós képességei, mérete, móltömege, továbbá a hőmérséklet határozzák meg. Ionok és kismolekulák a „szobákba” is bekerülhetnek, ahol adszorbeálódhatnak, csökkentve a diffúzió sebességét vagy akár meg is gátolhatják azt. A rétegek, növelve az útvonal hosszát a molekula számára, a látszólagos diffúziós együttható (D_{eff}) ily módon tovább növelik.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

Amennyiben az elektródot a felületén kialakított agyagréteggel együtt különböző elektrolitokba merítik, az ionok a rétegek közé diffundálhatnak. Az ionok ott ioncsere és hidratáció révén a rétegek effektív vastagságát különböző mértékben csökkenthetik vagy növelhetik, ezáltal a rétegvastagsággal a porozitás drámaian megváltozik. A réteg vagy még jobban átjárhatóvá, vagy szigetelővé válhat. (Az elektrolitok tömörítő és duzzadóképesége, – a már korábban említettek értelmében – koncentrációval nem egyenes arányban, hanem maximum vagy minimum függvény szerint változik). A NaCl 10^{-1} M koncentrációban duzzasztja legnagyobb mértékben a H-montmorillonit réteget, amely az $I_{p,c}$ megváltozásában jól megmutatkozik. A nagyobb NaCl koncentráció a film

tömörödését idézi elő, átjárhatóságát rontja, ebből következően az $I_{p,c}$ értékét csökkenti.^{97,99,102,104}

Az agyagfilmmel borított elektródot különféle festékek, tenzidek, biomolekulák stb. oldatába meríthetjük, anélkül hogy az adherált agyagréteg az elektród felszínéről leesne.¹⁰⁷ Így a különféle anyagok az agyagásvány filmmel történő kölcsönhatásuk eredményeképpen a már agyagásvány filmmel módosított elektródot is tovább módosítják. A kölcsönhatás eredményeképpen létrejött új agyagszerkezet transzportfolyamata, sőt elektrokémiai aktivitása is megváltozhat a kezeletlenhez képest.¹⁰¹

Például sok esetben a kölcsönhatás az agyagásványok esetén attól is függ, hogy a kezelő tenzid oldat az illető vegyület CMC-je alatt van-e vagy sem. Ugyanis egyazon anyag egyedi molekulái más teret képesek elfoglalni, mint az azokból létrejött asszociátumok, vagy más mechanizmus szerint lépnek kölcsönhatásba az agyagásványfilmmel.⁴⁷ Makromolekulák esetén a molekula és oldószer kölcsönhatásból és a makromolekula koncentrációjából eredő molekula alakja és mérete a döntő a kölcsönhatás kialakításának módjában.^{97,99}

Makromolekulák vagy aggregátumaik, valamint a micellák a réteg felszínén kötődnek meg. Ezáltal a réteg átjárhatóságát csökkentik a próbamolekulák számára a felszínnel összeköttetésben álló pórusok elzárása által.^{46,47,106,107,110}

Kisebb molekulák bejuthatnak a pórusokba, s a film belsejében, az agyagrétegben kötődhetnek meg. Ezek tehát a film belsejében gátolják a próbamolekula diffúzióját.

Tanszékünkön másfél évtizede kezdődött el az agyagásvány – módosított elektródok kutatása. Festékekkel, tenzidekkel, polimerekkel félvezető nanorészecskékkel módosított agyagásványfilmek ciklikus voltammetriás vizsgálatai jelentős új eredményeket hoztak, mind elektrokémia, mind a kolloidkémia számára.^{106,107}

Az agyagásványokba vitt monomerek ciklikus voltammetriás kezelésével az agyagásványokban lejátszódó elektro-polimerizációs folyamatok is tanulmányozhatók.¹¹⁰ Tenzidekkel történt módosítás eredményeképpen hidrofóbizált agyag vékonyrétegeket vizsgálatának gyakorlati jelentősége a későbbiek folyamán a környezetvédelemben, és az iparban nagy valószínűséggel megmutatkozhat.^{46,47}

Agyagásvány-humusz kölcsönhatást ezzel a módszerrel először Fitch vizsgálta és $0-6 \times 10^{-2}$ gdm⁻³ humusz koncentráció tartományban és azt találta, hogy a humuszkoncentráció növekedése a réteg átjárhatóságát csökkentette. Azonban szélesebb koncentráció tartományban ezt a

jelenséget nem vizsgálta, s véleménye szerint a próbamolekula mozgását nem a réteg szerkezete, hanem a humusz enkapszulációs hatása okozta, mely során az megkötötte a próbamolekulát.¹⁰²

A mérések alkalmassá tehetők a transzportfolyamatok sebességei és a transzportban résztvevő közeg közötti szoros kapcsolat alapján talajmodell szerkezetek vizsgálatára is, viszonylag gyorsan, kevés anyagmennyiség felhasználása mellett.^{46,47,101,102}

2.2.1.2.2. Transzportfolyamatok mérése radioizotópokkal talajokban és talajmodellekben.

Az oszlopmodelleken történő transzportfolyamat vizsgálatok során a kezdetek óta alkalmazzák a radioizotópokat. A jelzett anyagok használata ugyan jelentősen megkönnyíti a hagyományos, ún. klasszikus analitikai eljárásokon alapuló méréseket, ennek ellenére ezek mégis sok esetben nehézkesnek mondhatók.^{7,32,33}

Ennek egyik oka az oszlop mérete, és az ezzel járó nagy izotóp igény, mely nagy aktivitással jár, így veszélyessé téve a mérést, nem említve az izotóp beszerzésével járó költségeket.¹²⁶

A másik ok a hosszúnak mondható, talajoszlopokon tapasztalható ún. kromatográfiás áttörési idő, amely esetenként hónapokat is igénybe vehet.^{31,126}

A hosszú mérési idő kizárja a gyors felezési idejű izotópok felhasználását, és többek között a kísérleti eredmények is sokáig váratnak magukra.

Ezek elkerülésére olyan módszert kell választani, amely gyors, kis mennyiségű radioaktív anyagot igényel, kevés minta (talaj vagy talajmodell) szükséges hozzá, s megfelelő berendezések esetén a mérés gyorsan könnyen kivitelezhető.^{30,112}

Ennek a feltételnek tesz eleget a Tanszéken Varró T. által kifejlesztett sugárabsozobciós ún. kétmérőfejes mérési technika. (Részletes, elméleti,- és gyakorlati leírása a 3.2.2. pontban.)^{30,112}

A sugárabsozorcós módszert először Hevesy és Seith (1929) használta diffúzos együttthatók meghatározására α -sugárzó izotópokkal.¹¹³

A módszert később Ziman, Anderson, Lindner és Johansson fejlesztették tovább.^{114,115,116} Később Kjukov és Zukhovitskii a mérés során fellépő járulékos hibák kiküszöbölésére – ötletes megoldásként – a minta mindkét oldalán egyidejűleg mérte a radioaktivitás intenzitását. Ezt nevezik az ún. két mérőfejes mérési eljárásnak.⁹⁸

Később a módszert β -sugárzó izotópok mérésére is kidolgozták.

A méréseket eredetileg szabályos szerkezetű, kristályos, homogén anyagokban lejátszódó diffúziós folyamatok vizsgálatára fejlesztették ki.⁹⁸

Nem szabályos szerkezetű, pórusos, amorf anyagok tanulmányozására, (pl. talajok, növények) legelőször egyedülállóan Varró alkalmazta.^{30,112,117-126}

A módszer alkalmas különböző, adott nedvességtartalmú porodin rendszerekben lezajló transzportfolyamatok mérésére. A mérési adatok kiértékelésére a Lapidus-Amundson féle kromatográfiás egyenlet speciális megoldása ad lehetőséget. Összetett folyamatok esetén a csatolt reakciók kinetikai egyenleteinek megoldását alkalmazhatjuk a látszólagos diffúziós együtthatók meghatározására.^{30,108,112,117-126,174}

2.2.1.2.3. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamatai talajokban és talajmodellekben

A talajkutatással foglalkozó szakembereket a radionuklidok megjelenése a környezetben nagymértékben rákényszerítette a talaj transzportfolyamatainak vizsgálatára.^{8,9,19,31,127,129,130,133,138}

A földfelszín fölötti atomrobbantási kísérleteket követő radioaktív kiszóródások hatására indultak meg a hosszú felezési idejű izotópok (^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{134}Cs , ^{137}Cs és ^{90}Sr) talajbani mozgásának kutatásai.³¹

Az általunk is használt $^{137}\text{Cs}^+$ ionnal történő mérés sok szempontból ma is aktuális feladat.

A ^{137}Cs a környezetben potenciálisan veszélyes izotópnak tekinthető, ha az a talajokból könnyen lemosódva megjelenik a talajvizekben, vagy a talajból könnyen felszívódva a növényeken keresztül bekerül a táplálékláncba.^{31,128,154}

Veszélyességét az is fokozza, hogy sok tekintetben képes helyettesíteni a kálium, vagy az ammónium iont a biológiai rendszerekben.¹³⁴

A ^{137}Cs jól adszorbálódik az agyagásványok negatív töltésű helyeihez, vagy helyettesítheti a rétegek töltését kompenzáló ionokat.^{31,128}

A 2:1 típusú agyagásványok, így pl. a montmorillonitok kevésbé szelektívek ^{137}Cs adszorpciójára, mint pl. a csillámok.¹²⁹⁻¹³⁵

Az analitikai értelemben vett, nyomnyi mennyiségű cézium megkötődésének számára lényegében csak a külső felületi töltések a meghatározók.

A ^{137}Cs adszorpciójában, és migrációjában az abszolút koncentráció az elsődleges meghatározó tényező.¹³⁰⁻¹³²

Nyomnyi mennyiségben (10^{-8} M alatt) adszorpciója független az ion mennyiségétől. Nagyobb koncentrációk esetén adszorpciója viszont már csak bonyolult izotermákkal írható csak le.^{130,132}

A megkötődése többnyire ioncsere folyamatok révén jön létre, amelyeket nagyban befolyásol az oldatfázis pH-ja, az ionerősség, és más, versengő ionok hatása is.¹³⁵

A Cs^+ ion megkötődésére is érvényes a Hoffmeister-féle liotróp sor szabály. A montmorillonit esetében a megkötődési sor a következő:^{38-42,132,135-137}



Ha előzőleg Ca^{2+} -al telítjük a montmorillonitot, (Ca- montmorillonitot előállítva ezzel) a Cs^+ ion 10^{-7} moldm⁻³ koncentráció alatt nagymértékben megkötődik, azonban a mennyiségét növelve, az adszorpciójának mértéke jelentősen lecsökken.¹³⁰⁻¹³²

A Na-montmorillonit mind a kis,- mind a nagyobb koncentrációjú céziumot azonos módon köti meg.¹³⁰

A K- montmorillonit mutat a legkisebb affinitást a Cs-ionra nézve a teljes koncentrációtartományban.^{130,132}

Többretegű agyagásványok, így a montmorillonit esetén nemcsak az adszorpció egyensúlya, hanem az adszorpció kinetikája szintén legalább két szakasszal jellemezhető. Először egy gyors adszorpció következik be a szemcsék külső felületén, majd ezt követi egy erősen diffúziókontrollált, lassú folyamat. A diffúzió a lemezek közötti terekben és a mikropillárisokban játszódik le. Ezt követi az ioncsere folyamata, majd a lecserélt ionok diffúziója, mely során azok kilépnek a rétegek közötti térből. Az ioncsere így hiába egy viszonylag gyors folyamat, sebességét mégis az ioncsere egyensúly létrejöttének diffúziós gátjai határozzák meg.^{19,130,131,138}

A Cs^+ ion látszólagos diffúziós együtthatója agyagásványokban $D_{\text{eff}} \approx 10^{-13}$ - 10^{-14} m²s⁻¹ érték körül mozog, az agyagásvány típusától, porozitásától, nedvességtartalmától, és az agyagásványokban jelen levő egyéb anyagoktól függően.^{31,117-126}

A „tisztá” agyagásványok Cs^+ ion megkötőképessége lényegesen nagyobb, mint akkor, amikor szervesanyagok, történetesen humusz vannak jelen.³¹ Mivel a nagyméretű humusz molekulák beborítják a szemcsék felületét, így elzárják a szemcsén belüli mikropórusok, és az interlamelláris terek szabad bejáratait. A kisméretű fulvósavak disszociált állapotban is

könnyen beférkőznek a szemcsék belsejébe, s ott adszorbeálódva meggátolják a Cs^+ ioncsere- adszorpciós folyamatát. Ha a körülmények által a fulvósavak, és más kisméretű humuszanyagok rigid szferokolloidként vannak jelen, akkor azok egyszerű póruseltömítő hatása érvényesül.^{65,90}

Azonban az ásvány szemcséket a humuszanyagok be is burkolhatják, így a $^{137}\text{Cs}^+$ ion számára nem válnak hozzáférhetővé.⁸³ Kapcsolódhatnak az élekhez is, ott akadályozva a Cs megkötődését.⁸⁸

Amennyiben a humátok miatt a Cs^+ ion nem tud megkötődni az agyagásványokon, úgy a transzportfolyamatok ioncserés-kromatográfiás elmélete értelmében (25. egyenlet) megnő diffúziójuk sebessége a szemcsék közötti térben.³¹

Azonban megállapították, hogy a humuszanyagok $^{137}\text{Cs}^+$ ion adszorpcióját gátló hatása nem nő egyenes arányban a humát-agyagásvány arányával. A Na-montmorilloniton megközelítőleg 2 gdm^{-3} fulvósav tartalomnál a Cs^+ ion nagyobb mértékben adszorbeálódik, mint amikor a fulvósav koncentráció 200 gdm^{-3} . Hasonlóan viselkedik a Ca-montmorillonit is, azonban ezzel a jelenséggel K- montmorillonit esetén nem találkoztak.^{132,133,134}

A Cs^+ ion indikátora lehet a talajok állapotának, ugyanis a nem ideális összetételű talajokban (humusz hiánya vagy nem megfelelő kolloidális állapota, illetve a túl nagy humuszmennyiség) kedvez a Cs^+ ion mobilitásának.^{31,136,137}

Ez radioökológiai szempontból azt jelenti, hogy éppen a kedvező humusztartalmú talajokban halmozódhat fel a veszélyes radionuklid.^{31,132,133} Ugyanakkor ez egy másik veszélyt is rejt magában: nevezetesen azt, hogy a talajösszetétel és szerkezet megváltozása a radioaktív anyag mobilitásának megváltozását eredményezi.^{31,132,133}

2.2.2. A növényi levélen át felvett oldott tápanyagok vizsgálata területén végzett passzív transzportfolyamatok kutatásai

2.2.2.1. A levél szerkezete, és a növényi transzportfolyamatok

Az élőlényekben, – így a növényekben is alapvetően két transzportfolyamatot különböztetünk meg.

Egyik a passzív transzport, melynek egyik fő mozgatója az diffundáló anyag kémiai potenciál gradiense, és a „folyadék áramlással történő” szállítás.^{139,140}

Az aktív transzport a növények anyagcsere folyamatainak révén valósul meg, többnyire a kémiai potenciál gradienssel ellentétes irányban.

A transzportfolyamatok másképpen történő felosztása szerint makro- és mikrotranszportot különböztetünk meg. Az első a szállító edényekben, kapillárisokban történő szállítást jelenti, míg a második a sejtek közötti közvetlen anyagátjutást, a határoló membránokon történő diffúziót, és a mikrokapillárisokban lezajló transzportfolyamatokat jelenti.

A biológiai rendszerekben a diffúziós folyamatokat mikrotranszport részeként definiáljuk.^{139,140}

A szárazföldi növényeknél az oldott tápanyagok közismert felvételi helye általában a gyökérzet, azonban a növények képesek vizet és egyes vízben oldott anyagokat a föld feletti szerveik által, száron és levélen is felvenni. A növények ezen sajátosságát a mezőgazdaságban lombtrágyázás, ill. növényvédőszeres levélre juttatása során használják ki.

A levél általában növények lapos, lemezes szerve. A fotoszintézis, gázcsere, és a párologtatás színtere, de a levelek módosulva egyéb funkciót is elláthatnak, pl. raktározás, védelem. A sejtdifferenciálódás során elkülönül a bőrszövet, amely a levelet teljes mértékben körbeveszi, s ezen belül található a levél alapszöveve. Az alapszövevre jellemző az igen nagy számú intercelluláris üregrendszer található, amely a levelet ún. porózus testté teszi. Az alapszövevrendszer felépülhet, lazán álló parenchimából, de alkotják a levél felületre merőleges irányban megnyúlt, oszlopos, ún. paliszád parenchimák is. Az oszlopos parenchima elsősorban a fotoszintézis helye, míg a szivacsos parenchima a párologtatásért felelős. Az általam vizsgált egyszikűekre jellemző, hogy az alapszövev csak szivacsos

parenchimából épül fel, és az alsó és felső epidermiszben nincsen különbség. A levél szerkezete szimmetrikus. Az ilyen levelet izolaterális levélnek nevezzük. A levél mindkét oldalán találhatunk a bőrszövetbe ágyazott légzőnyílásokat, ún. sztómákat. Ezek a nyílások a gázcserében vesznek részt, azonban mint szabad felszíni pórusok lehetőséget adnak kívülről a levélbe jutó anyagok passzív felvételére is. Ezekben a levéltípusokban a szivacsos parenchima bonyolítja le a fotoszintézist és a gázcserét is. A párhuzamosan futó levélereket mind a felső, mind az alsó epidermiszhez erős szklerenchimakötegek rögzítik. Ezáltal a levélben jól elkülönülnek a levélerek és az érközi zónák. Az alapszövet csak az érközi zónákban található. A levélen át történő tápanyagfelvételben a legfontosabb szerepe a bőrszövetnek, az epidermisznek van. Az epidermiszben nincsenek sejtközi járatok, a sejtek fala vastagabb, mint a többi sejté, ezek szorosan hullámos falakkal kapcsolódnak egymáshoz. Külső falukon kutikularéteg alakul ki, amelyet legtöbbször hidrofób anyagok alkotnak. Így azok a vízben oldott anyagok átjutása számára jelentős gátat jelentenek. Az epidermisz szorosan illeszkedő sejtjei között találhatjuk a belső porózus üregrendszerrel a külvilág számára összeköttetést jelentő légzőnyílásokat. A sztómák közvetlen közelében nagyobb, belső üregek helyezkedhetnek el. A fejlődés hosszabb távolságokon az anyagvándorlás a parenchimasejtek által, s a közöttük lezajló diffúziós folyamatok által kevésnek bizonyult, és ezért sejt-differenciálódások révén szállítószövetek alakultak ki.^{139,141,142} Egy egyszintű, izolaterális levél keresztmetszetet láthatunk a következő ábrán.

3. ábra. *Phleum pratense* levél szöveti szerkezete: FE: felső epidermisz, AE: alsó epidermisz, P: szivacsos parenchíma, LNy: légzőnyílás, E: edénnyaláb, SzNy: szklerenhimatikus nyalábhüvely, PNY: parenhimatikus nyalábhüvely, S: sejt

A 3. ábra alapján látható, hogy a levéllemez egy kolloidális, porózus szerkezetű, biológiai képződmény. A növényi levelet néhány mikrométertől egészen a néhány tíz mikrométer nagyságú sejtek rendszere alkotja, így a levelet alapszerkezete alapján, kolloidkémiai szempontból durva, heterodiszperz rendszerből álló, porózus vázból álló testnek tekinthetjük melyben a passzív transzportfolyamatok hasonló módon mehetnek végbe, mint egy nem élő, porodin rendszerben, – ha a biológiai folyamatok ezt nem módosítják.

2.2.2.2. Passzív transzportfolyamatok vizsgálatai levelekben

Az első, a növény levelei által történő passzív ásványi tápanyag-felvételről 1844-ben számolt be Giris.¹⁴² A növények levelének sárgulását ún. klorotikus tünetét a talaj ásványi – Fe hiányának tulajdonította. Ezt az ásványianyag hiányt úgy igyekezett pótolni, hogy megfelelő Fe-sók oldatát a növény levelére permetezte. Ezáltal sikerült a növény hiánybetegségét megszüntetnie.^{142,143}

Mayer 1879-ben igazolta, hogy az ammónia és kéndioxid a levéllemez által is felvehető. És felvehető a vízben „oldott” formájuk is. A levél bórszövetén történő felszívódást követően a levél belső szöveteiben azok továbbállítódnak és szerves anyagokba épülnek be.^{142,143}

Később a levéltrágyázás elterjedt, hogy a talaj nitrogén hiányát intenzív módon pótolják. Az eljárások tapasztalatairól elsőként Lewis és Allen 1916-ban számolt be.

Az 1940-es évek elején már levélre történő permetezéssel ammónium-szulfátot, karbamidot, nátriumnitrátot, valamint a levelek belső szöveteit támadó gombák ellen fungicideket juttattak a növényekre. Ez a módszer azóta széleskörűen elterjedt, s napjainkban is bevált, főleg nagyüzemi növénytermesztési eljárásoknak része.^{142,143}

A kezdeti kutatások csupán indirekt módon igazolták a növényre juttatott anyag felvételét. A permetezést követően csak a növény fiziológiai állapotváltozásainak elemzése alapján tudtak meggyőződni a kísérlet sikeréről.

A kémiai analitikai kimutathatóság alsó határán levő felvett anyagok koncentrációi a klasszikus analitika módszereivel nem, vagy igen rosszul voltak követhetőek. Különösen nyomelemek esetén nem sikerült kimutatni a bejuttatott anyagok vándorlását, sőt egyes szövetekben történő akkumulációját sem, figyelembe véve a szövetek ún. háttérion tartalmát és a

növény minta feltárási és előkészítési nehézségeit. Így az analitikai meghatározások nem sok használható eredménnyel jártak a kezdeti időszakokban, csak a kezeléseken túlesett növényekben történt változások alapján tudtak továbbra is következtetni a kísérletek eredményeiről.^{142,143,146}

A későbbiek folyamán izolált epidermiszt (egysejtrétegű növényi külső bőrszövet) vizsgáltak, oly módon, hogy azzal a kísérlet során két folyadékteret választottak el egymástól, Donnan-féle membránként alkalmazva azt. Az egyik folyadéktérbe a vizsgálandó anyagokat adták be, a másiktól folyamatosan mintát vettek. Ezzel a módszerrel a bőrszövetből kialakított membrán kinetikai, egyensúlyi és diffúziós folyamatait tanulmányozták.¹⁴⁴

Lényeges előrelépést a leveleken át felvett anyagok vizsgálatában csak az izotópokkal történő felszívódási és transzportfolyamat vizsgálatok hoztak.

1951-ben Witwer és Lundahl alkalmazott először izotópokat a levél bőrszövetén át lezajló, illetve a levélben történő mikro- és makrotranszportok vizsgálatánál.^{142,143}

Továbbra is megtartotta az izolált kutikulával elválasztott ún. két folyadéktér módszerét. A jelzett, penetráló ionok koncentrációváltozását Geiger-Müller csővel detektálta a membrán túloldalán.

Később, ezen a módszeren alapuló, számos mérési eljárást dolgoztak ki, mellyel eredményesen tudták a transzportfolyamatokat modellezni.^{142,146}

Vizsgálták a makro- és mikrotápelemek felszívódását, és transzlokációját a levélben. A módszerek egyike az volt, hogy a levél egyik részére felvitt radioizotópot a levél másik, távolabb eső részén detektálták. Mérték a jelzett anyag odajutáshoz szükséges időt, majd az idő függvényében az intenzitás változását. Ezekben a kísérletekben a levelekbe történő felszívódást követően, főleg csak a kapillárisokban történő oldalirányú mozgásokat mutatták ki.¹⁴²

Külön vizsgálat tárgya ma is a bőrszöveten található természetes anyagok befolyása a felvehető anyagok penetrációjára. Az epidermiszen található viaszok, kutinanyagok, sztómák (légzőnyílások) emergenciák (kiemelkedések) és pillák (szőrök) jelentősen befolyásolják a bőrszöveten át történő anyagfelvételek kezdeti szakaszát, sőt magát a bőrszöveti diffúziót meg is akadályozhatják.^{144,146}

Nagy szerepet kaptak az autoradiográfiás vizsgálatok is ezen a téren, melyek igen elterjedtek napjainkban is.¹⁴²

A levélre izotóppal nyomjelzett mintát vittek fel, s egy meghatározott idő után azt fotó-, vagy röntgen lemezre fektették. A

felcseppentés helyétől távolodva, a lemez feketedése egyre kisebb mértékű volt. A feketedés alapján ki lehetett számolni a levél egyes részein a helyi aktivitások értékét. Az aktivitások alapján meghatározhatók voltak a koncentráció profilok, melyekből a diffúziós együtthatók a kvantitatív autoradiográfia módszereivel meghatározhatóvá váltak.^{142,146}

A levélre merőleges mikrotranszport folyamatra – ahol a szállítónyalábok kapilláris folyamatai elhanyagolhatók – inkább a diffúziós folyamatok a jellemzőek, az edénnyalábokkal ellentétben, ahol a konvekció szállítja a tápanyagokat. A diffúciónak lényegében az edénnyalábokban nincs szerepe. A mikrotranszport folyamatok tanulmányozására az ún. mikro-autoradiográfiai módszerek alkalmasak. A módszer során a levél felszínre radioaktív anyagot visznek fel. Ezt követően, adott idő eltelte után a mintában a diffúzió sebességét jelentősen lecsökkentik, gyakorlatilag leállítják legtöbbször erre a célra hirtelen hűtést alkalmazva. A mintából vékony metszetet készítenek, s az expozíció után a radiográfiai lemez kiértékelését mikroszkóp alatt elvégzik.

Mindezek a fenti eljárások általában azzal járnak, hogy a transzport folyamatot egy idő után végleg megállítják, s csak az addig eltelt időpillanatig történt folyamatról tudnak eredményt mondani. A módszerek nem alkalmasak egyazon mintában lejátszódó diffúziós jelenségek folyamatos nyomonkövetésére, kinetikai tanulmányozására.^{142,146}

Később Varró és Mádi (1981.) növények vizsgálatára az autoradiográfia mellett először alkalmaztak nyomdetektort a bórvándorlás vizsgálatára.^{147,148}

A Hevesy és Seith (1929.) radioizotópos módszere Krjukov és Zukhovitskii (1951.) által továbbfejlesztett mérési eljárásával alkalmassá tehető a levelekben történő transzportfolyamatok folyamatos mérésére és kvantitatív kiértékelésére.

Ezt a lehetőséget ismerte fel Varró, aki 1975-ben először alkalmazta ezt a módszert növényi membránrendszerekben történő vizsgálatokra. Vizsgálta a levéllemezre az adszorbeált és abba merőlegesen bediffundált nyomjelzett ionok transzportfolyamatát. A növényi levelet egy Teorell által definiált, összetett, porózus töltéssel rendelkező, reális vastagságú, összetett membránrendszernek definiálta. Az eredmények kiértékelésére Krjukov-Zukhovitskii mérési és számítási eljárását, míg a folyamatok értelmezésére Schögl általánosított transzportegyenletét alkalmazta. A módszer igen kis izotópigényű, kevés vizsgálandó mintát igényel, s a diffúziós folyamat mérése folyamatos, a mérési eredmények közvetlenül számíthatóak az aktivitások változásából. Nem igényel a módszer utólagos aktivitás

meghatározást, ami a módszer gyorsaságát a többi eljárással szemben lényegesen meggyorsítja.

A módszer lényege, hogy az előkészített levélfelületre viszik fel az izotóp oldatot, majd egy időben, egyszerre mérik annak aktivitását a levéllemez -membrán mindkét oldalán, s ebből határozzák meg a transzport paramétereit.^{30,112,147-152,183}

Az eljárás alkalmas makro- és mikrotápelemek, növényvédő szerek levélben történő mozgásának elemzésére. Kimutathatók a tenzidek feszítődést megváltoztató hatásai, egyes tápelemek mozgásai ill. penetrációi, adalékanyagok, és komplexképzők a transzportfolyamat sebességére gyakorolt hatásai.^{30,147-152}

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. Kísérleti anyagok, vegyszerek

3.1.1. Agyagásványok

Montmorillonit: A kísérletekhez használt montmorillonit (József Attila Tudományegyetem, Szeged, Kolloidkémiai Tanszék) mintegy 60 % montmorillonit tartalmú kuzmicei bentonitból (Szlovákia) készült Na_2CO_3 -os kezelés után (2,5 g Na_2CO_3 / 100 g bentonit). A Na-Ca-os montmorillonitot ülepítéssel kaptuk. A peptizált, frakcionált Na-Ca-montmorillonitot (kationcsere kapacitás $0,80 \pm 0,05$ meq/g; montmorillonit tartalom 98-99 %; részecske méret $d < 10^{-6}$ m) H-montmorillonittá alakítottuk, ismételt ioncserés eljárással, Barshad módszere alapján.¹⁵⁵ Az így elkészített, liofilizált H-montmorillonit tárolás közben spontán H/Al-montmorillonittá alakul át és csak kb. 10 %-nyi H-helyettesítés marad meg.

(A H-montmorillonit ugyanis egy nem stabil monokationos forma, s önként átalakul a H-formából H/Al-formává). Az átalakulás lassítása érdekében a száraz H-montmorillonitot vákuumszáritóban tárolam, bár ez az átalakulás megfigyeléseink szerint akkor is lassú, ha a liofilizált montmorillonitból szuszpenziót készítünk az elektrokémiai kísérletekhez. 2 g agyagásványt 100 cm^3 kétszer desztillált vízben szuszpendáltam.

Radioizotópos mérésekhez számított mennyiségű humát és víz hozzáadásával pasztát készítettem, és a duzzadási egyensúlyok beállítását követően, minimum egy nap múlva használtam fel azokat.

Bentonitok: A H- és Na-bentonitot mádi, bányászott Ca-bentonitból Buzágh módszerével állítottuk elő. A H-bentonitot 55-60 % montmorillonit tartalmú Mádi bentonitból készítettük ~ 0,1 M-os HCl kezeléssel. A HCl-al kezelt bentonitot dialízissel tisztítottuk, klorid mentesítettük. A tisztítás után $60-70^\circ\text{C}$ -on szárítottuk, majd őrlés után ülepítéssel frakcionáltuk ($d < 10^{-5}$ m).

A Na-bentonitot a Ca-bentonit Na_2CO_3 -os kezeléssel állítottuk elő, majd dialízissel tisztítottuk, melyet szárítás, őrlés és frakcionálás követett ($d < 10^{-5}$ m).

A Ca-bentonitot Mádi bentonitból, ülepítéssel tisztítottuk ($d < 10^{-5}$ m).

A radiokémiai mérésekhez a H-montmorillonittal megegyező módon készítettem elő a mintákat, s azokat használtam fel a méréseimhez.

3.1.2. Humuszanyagok

Kísérleteinkben kétféle humuszt használtam fel. Mindegyik technikai minőségű volt.

Az egyik felhasznált humuszsav Aldrich gyártmányú Na-humát volt (H 16752), melyet változatlan formában alkalmaztam. Az anyagot az oberhesseni (Kassel, Germany) külszíni fejtés során bányászott barnaszénből vonták ki. Így ez minden bizonnyal az irodalom szerint már humuszanyagok közé tartozik.⁷ Mivel vizsgálataimnál a természetes állapotokat igyekeztem modellezni, ezért nem tisztítottam és frakcionáltam ezt a humuszsavat. Az anyag összetétele a gyártó adatai szerint a következő: C = 42,2 %, H = 3,3 %, N = 0,4 %, Na = 6 %, humuszsav tartalom: 50-60 %, izzítási maradék: 15-25 %, szárítási veszteség 15-25 %. Vasoxid tartalma megközelítően 9,4 %, molekulatömeg tartománya: 2 000 - 500 000. (A továbbiakban Na-H) Ez az anyag megfelel a humuszban gazdag talajok humuszanyagának.¹⁵⁶

A másik Serva gyártmányú „Na-humát” volt (25090). Moltömege 600-1000. Így ezt gyakorlatilag, az irodalom alapján fulvósavnak tekinthetjük.⁷ Ezt is változatlan formában használtam fel. Összetétele: C = 46,63 %, H = 4,3 %, N = 0,72 % izzítási maradék = 20,54 %. (A továbbiakban FNa.) Mindkettőt humuszanyagként fogom a későbbiek során nevezni.¹⁵⁷

3.1.3. Próbamolekulák és ionok

Elektrokémiai vizsgálataimhoz analitikai tisztaságú 1,4 benzokinont (Fluka) használtam utólagos tisztítás nélkül.

Radiokémiai vizsgálatainkhoz a következő β sugárzó izotópokat használtam, melyeket az IZINTA-tól szereztünk be.¹⁵⁹

Glicerín	1,2, ¹⁴ C	specifikus aktivitás	667,0	GBq mol ⁻¹
Karbamid	1, ¹⁴ C	specifikus aktivitás	457,0	GBq mol ⁻¹
Citromsav	1, ¹⁴ C	specifikus aktivitás	764,4	GBq mol ⁻¹
Malonsav	1, ¹⁴ C	specifikus aktivitás	858,2	GBq mol ⁻¹
⁵⁹ FeCl ₃		specifikus aktivitás	60261	GBq mol ⁻¹
¹³⁷ CsCl		specifikus aktivitás	67392,8	GBq mol ⁻¹

A kapott termékeket a törzsoldatok 100 x hígítása után használtam fel.

3.1.4. Egyéb vegyszerek

A kísérletekben használt további anyagok analitikai tisztaságúak voltak, korábban részben Reanal és részben Spektrum-3 D Kft által szereztük be.

3.2. A transzportfolyamatok mérésének kísérleti módszerei, és azok elméleti vonatkozásai

3.2.1. Elektrokémiai módszer

Igen vékony agyagásványfilmekben lejátszódó transzportfolyamatok vizsgálatára előnyösen alkalmazható az agyagásvány-módosított elektródok ciklikus voltammetriás mérése.^{46,47,101-107,173}

A montmorillonit-módosított elektród úgy készült, hogy egy $0,2 \text{ cm}^2$ felületű platina korongelektródra (Beckman) $20 \text{ }\mu\text{l}$ montmorillonit szuszpenziót cseppentettem, és hat órán keresztül, pormentes helyen szobahőmérsékleten szárítottam.

A montmorillonittal ellentétben, a H-bentonittal nem tudtam stabil, reprodukálható szerkezetű filmet készíteni.

Megfigyeléseim szerint a montmorillonit vékony réteg az elektrokémiai vizsgálatok ideje alatt mechanikailag stabilan helyezkedett el az elektród felszínén. A filmek montmorillonit tartalma 2 mg cm^{-2} , vastagságuk néhány mikrométer volt.^{97,99}

Az agyagásvány minta, attól függően, hogy milyen gyorsan és hőfokon szárítjuk, valamint annak hatására, hogy az elektród mozdulatlan vagy forgatom, – eltérő szerkezetű lehet. Így ez a módosított elektródkészítésnek egyik legkritikusabb lépése.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

A film elkészítése után az elektródot adott koncentrációjú humusz oldatba merítettem. Tapasztalataim szerint a humusz maximális mennyiségű megkötődése legalább hat óra alatt érhető el. Amikor a H-montmorillonit az oldatba merül, a humusz adszorpciójával párhuzamosan H^+ - Na^+ ioncsere folyamatok is bekövetkeznek az agyagrétegben.

Az áztató oldatok humát koncentrációjának változtatása az agyag-humusz komplex szerkezetének megváltozását is eredményezi. Ez hatással

van a film szerkezetére is, és így annak permeabilitása is megváltozik. Többek között ez az oka a diffúziós transzport sebességváltozásának különböző humuszoldatokban történő kezelés kutatására a filmrétegben.⁹⁷⁻⁹⁹

A ciklikus voltammetriás méréseket egy számítógéppel összekapcsolt, Elektrofex EF 427 B (Hungary) készülékkel végeztem.⁹⁷⁻⁹⁹

A készülék elvi összeállítása 4. ábrán látható.

4. ábra. A ciklikus voltammetriás kísérleti berendezés összeállítása:

A: Cella :Referencia elektród: Ag/AgCl (sat.) NaCl

Ellenelektrod: platina

Munkaelektrod: Beckman S 504/A platina és módosított elektród

B: Elektrofex EF 427 B típusú számítógép vezérlésű potenciosztát

C: EF-1808 típusú függvénygenerátor

D: EMG-79814 típusú X-Y rekorder

Az elektrokémiai mérések ún. három-elektrodás, nem osztott elektrokémiai mérőcellában, nitrogén-atmoszférában történtek.

Ellenelektrodként platinahálót használtam, és Ag / AgCl kettős diffúziós rétegű (10^{-1} moldm⁻³ NaCl) elektródot alkalmaztam referenciaelektrodként. 40 cm⁻³ oxigénmentesített, 5×10^{-3} moldm⁻³ 1,4-benzokinon 10^{-1} moldm⁻³ vizes NaCl oldatában dolgoztam valamennyi kísérlet során.

A méréseket 25 °C-on végeztem.⁹⁷⁻⁹⁹ A méréseket 3-szor ismételt meg, a mérések hibája 5%-on belül volt.

A mérés elve a következő: Ciklikus voltammogramokat veszek fel üres platina, agyagásványfilmmel borított platina és különböző koncentrációjú humátoldatokkal kezelt agyagásványfilmmel fedett Pt elektródokkal.¹⁰⁰⁻¹⁰⁷

3.2.2. Radioabszorpciós módszer

Tanszékünkön Krjukov és Zhukhovitskii eljárása alapján Varró által kifejlesztett radioabszorpciós módszert használtam. Ez alkalmas arra, hogy radioaktív izotópok felhasználásával különféle pórusos membrán és kapilláris rendszerekben követhessük a jelzett anyagok mozgását. Ilyen rendszerek lehetnek egyebek között a növényi részek, a talajalkotó ásványok és talajok.^{30,112,116-126,147-152}

A módszer használata két detektor egyidejű alkalmazását jelenti a minta két oldalán, mely kiküszöböli az önabszorpciós, geometriai eredetű szóródási és visszaverődési stb. mérési hibákat. A mérés elvi lényege a következő megfontolásokon alapul:⁹⁸

A homogén és heterogén pórusos közegekben az ionok és molekulák oldatbeli transzportjának leírására és értelmezésére az áramlási és megoszlási egyenletek, valamint a szállítási egyenletek használhatók fel. Pórusos közegekben az oldott anyagok mozgása és eloszlása a szorpció által befolyásolt diffúzióval történik. Az anyagáramlás leírása, a diffúziós együttható meghatározása a Fick féle II.(„módosított”) törvényből kiindulva lehetséges, amely szerint:

$$c = c_0 \frac{h}{l} \left(1 + 2 e^{-(\pi/l)^2 D_{eff} t} \cos \frac{\pi x}{l} \right) \quad (31.)$$

ahol a jelölések a szokásosak, vagyis: c : az anyag oldatbeli koncentrációja a porózus agyagréteg belsejének valamely x helyén, melynek időbeli változása a koncentráció gradiensnek a hellyel való változásától függ az adott t időpontban. D_{eff} a látszólagos diffúziós együttható, amely a diffúziós transzportfolyamatot és az azt befolyásoló tényezőket foglalja magában.

(Konvekciós folyamatok az általunk vizsgált rendszerekben nincsenek így a konvekciót nem vesszük figyelembe, csak az adszorpcióval számolunk.)

Így az egyenletekben szerepelő konvekciós tagokat elhanyagolhatjuk:

$$D_{eff} = \frac{D_0}{1 + k_d} \quad (32.)$$

ahol a D_0 a diffúziós, és k_d a megoszlási együttható. Az 5. ábrán bemutatott radioabszorpciós mérőrendszer kísérleti körülményei között, a radioaktív anyagok diffúziójával kapcsolatban a 31. egyenlet megoldása a következő határfeltételek mellett lehetséges:⁹⁸

$$c = c_0, \quad \text{ha } 0 < x < h \quad (33.a)$$

$$\text{és } c = 0, \quad \text{ha } h < x < l \quad (33.b)$$

ahol l a minta rétegvastagsága, és h a minta felcseppentési helyénél a réteg infinitezimális vastagsága. Ha $t = 0$, akkor:

$$c = c_0 \left(\frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-(\pi n / l)^2 D_{eff} t} \cos \frac{n \pi x}{l} \sin \frac{n \pi h}{l} \right) \quad (34.)$$

és $t = t$, és $h \ll l$ esetén:

$$c = c_0 \frac{h}{l} \left(1 + 2 e^{-(\pi / l)^2 D_{eff} t} \cos \frac{\pi x}{l} \right) \quad (35.)$$

A radioaktivitás I_1 és I_2 intenzitásának változása az időben a minta felső és alsó oldalán a következő:

$$dI_1 = c_{(x)} B f(x, l-x) dx \quad (36.a)$$

$$\text{és } dI_2 = c_{(x)} B f(l-x, x) dx \quad (36.b)$$

ahol B : a felvitt aktív réteg fajlagos aktivitásával arányos tényező.

A mintatartóban levő minta réteg felső és alsó oldalán mérhető intenzitások tehát:

$$I_1 = \int_0^l c_{(x)} B f(x, l-x) dx \quad (37.a)$$

és

$$I_2 = \int_0^l c_{(x)} B f(l-x, x) dx \quad (37.b)$$

A 34. és 35. egyenletek felhasználásával megoldott, a mérési adatok feldolgozását és a D_{eff} diffúziós együttható meghatározását lehetővé tevő egyenlet pedig: ⁹⁸

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln A - \frac{D_{\text{eff}} \pi^2 t}{l^2} \quad (38.)$$

ahol: A : a minta sugárabszorpciós együtthatójától, a minta és a sugárzás geometriájától függő együttható.

A fenti egyenletek a következő 5. ábrán vázolt geometriai viszonyú mérési körülmények között teljesülnek:

5.ábra. l : a minta tényleges vastagsága; x : az elmozdulás távolsága adott t pillanatban; h : a minta infinitezimális vastagsága ; D :az izotóp haladási iránya, I_1 és I_2 : az intenzitások a minta két oldalán x távolságú behatolás esetén.

A fentebb leírt feltételek igazak $\sim 30\text{-}100 \mu\text{m}$ vastagságú mintában a víztartalomtól és a minta anyagától függően.

Ennek az elvi mérési módszernek a következő konkrét, technikai megoldású készülék összeállítás felel meg.

Az elrendezés gyakorlati felépítése a 6. ábrán látható:

6.ábra. A két mérőfej elhelyezkedése , és a mintatartók összeállítása.

A $1/4\pi$ proporcionális mérőfej; M_1 : minta; AT: rögzítő alumínium gyűrűk; AF: alumínium fólia; O: ólom védőárnyékolás; A: anód hurok; $G_{1,2}$ metán gáz bevezetés (Typ: IJ-403)

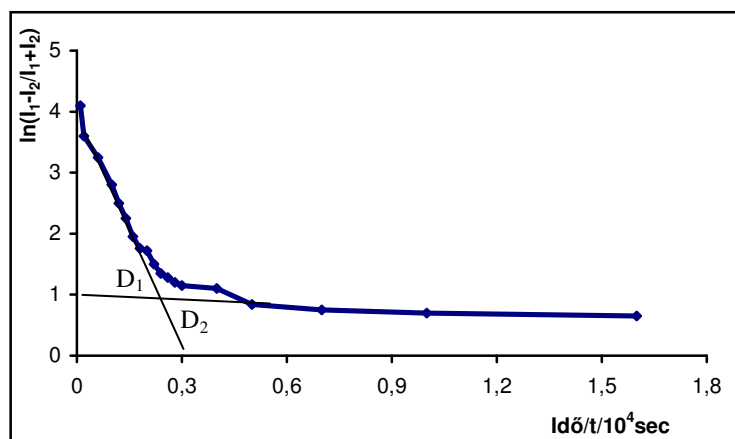
B/: szcintillációs mérőfej; M: minta; PF : műanyag fólia; AT: alumínium tartógyűrűk; T: termosztáló folyadék; O ólom védőárnyékolás; E: Multiplier és előerősítő, (typ: GAMMA ND-131), SZ: szcintillációs detektor (Typ: S 522458)

A mérőfejek által szolgáltatott impulzusokat a jel differenciális mérése, majd megfelelő illesztése és jelformálása után digitalizálva számítógéppel dolgoztam fel. Az analóg egységek az MTA Atommagkutató Intézetben, Debrecen, és a Debreceni Egyetem Izotópalkalmazási Tanszékén (korábban KLTE Izotóplaboratóriumában), a feldolgozó program a Debreceni Egyetem, TTK, Izotópalkalmazási Tanszékén (KLTE Izotópalkalmazási Tanszék) készült.

Az $\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} - t$ ábrázolva a mérési idő függvényében (v.ö. 38.

egyenlet), egyszerű egy exponenciálissal leírható folyamat esetén egy egyenest kapunk. Az egyenes iránytangenséből a t idő és az l rétegvastagság ismeretében a transzportfolyamat diffúziós együtthatója meghatározható. Ez igaz lehet ideális homogén, folytonos közegekben, pl. fémekben, egykristályokban, félvezetőkben... stb.^{5,6}

Azonban nem ideális, heterogén, porózus rendszerekben az előbb említett ábrázolási mód görbét eredményez, amelyről matematikailag bizonyítható, hogy a függvény több egyenessel leírható folyamatok összege. A transzport ebben az esetben több, egymással párhuzamosan futó, eltérő sebességű egymásra szuperponálódó részfolyamatot tartalmaz. Egy két részfolyamatból álló transzportfolyamat primer mérési görbéje a következő ábrán látható:^{30,112,194}



7. ábra. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion H-bentonitban történő diffúziójának elsődleges kinetikai adatai: $\ln(I_1 - I_2 / I_1 + I_2)$ értékei az idő függvényében.

A radioaktív intenzitások időbeli változását a 38. 39. egyenleteknek megfelelően a 7. ábrán látható függvény mutatja. Az itt ábrázolt folyamat formailag az egy összetett folyamat részfolyamatainak szuperpozíciójaként (a csatolt reakciók kinetikai egyenletének analógiájára) jelenik meg. Látható, hogy a transzport összetett, több, egymástól eltérő sebességű, párhuzamos részfolyamat eredménye.¹⁷⁴ Ezek az aggregátumok közötti makropórusokban és az aggregátumokon belüli mezo- és mikropórusokban történő diffúziós folyamatok, adszorpciós és ioncserefolyamatok együttes eredőjeként jelennek meg. Vagyis a 38. összefüggésnek megfelelő tagok szuperpozíciójából áll elő a 39. egyenlet, amely a részfolyamatokat is figyelembe veszi, a következő alakú lesz.^{30,174}

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = A_1 \exp\left(-\frac{D_{1\text{eff}} \pi^2 t}{l^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{D_{2\text{eff}} \pi^2 t}{l^2}\right) + \dots \quad (39.)$$

ahol: A_1 : és A_2 : az ún. sugár önabszorpciók állandók, $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$, látszólagos diffúziós együtthatók, melyek a különböző méretű pórusokban az oldott anyagok transzportját jellemzik. Ezen az elven további részfolyamatok D_{neff} értékei is meghatározhatók válnak. Ezeket a műveleteket a görbék grafikus vagy numerikus kiértékelésével végezhetők el.

Mintakezelés: Talajminták ill. modellek esetén a megfelelő konzintenciájú mintát az alumínium gyűrű mintatartóba helyeztem és ~5 μ l izotóp oldat felcseppentése után a két oldalán PVC szalaggal leragasztottam. Így egy zárt sugárforrású mintához jutottam. A minta vastagságát talajok, pépes anyagok esetén a gyűrű vastagsága határozza meg.

Növények esetén a növényekből 6 mm átmérőjű korongot vágtam ki, azt a mintatartóba helyeztem, felcseppenttem az izotópot tartalmazó oldatot, majd a mintát lezártam, s a két mérőfej közé helyeztem. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem.

Mindkét esetben lényeges, – az elméleti megfontolások alapján, – hogy a minta planparallel legyen, és mérés közben ne változzon a geometriája.

Talajok és talajmodellek esetében egy D_{eff} érték meghatározásához a méréseket két független műszeren, párhuzamosan, háromszor ismételttem meg. A mérések hibája átlagosan 10-15%. Növények esetében egy kísérletet háromszor ismételttem meg. A mérések hibája átlagosan 15-20% volt.

3.2.3. Kiegészítő mérések

3.2.3.1. Felületi feszültség mérése

A sztatikus felületi feszültséget Du Nouy-féle felületi feszültségmérővel mértem, $T = 25^{\circ}\text{C}$ -on. A dinamikus felületi feszültséget sztalogmométerrel mértem, $T = 25^{\circ}\text{C}$ -on.

3.2.3.2. Viskozitás mérése

A humát oldatok viszkozitását 25°C -on, 10-es Ostwald-féle viszkoziméterrel mértem. A bentonit-humát keverék viszkozitását Höppler-féle reoviszkoziméterrel (VEB Prüfgerate-werk Medingen / Dresden); 1-es küvettával, $T = 25^{\circ}\text{C}$ -on mértem.

3.2.3.3. Felületanalitika

A Pt elektród agyagásvánnyal történő borítottságát az MTA Atommagkutató Intézetében, MTA ATOMKI ESA-31 típusú elektrospektrométerrel vizsgáltuk. A mintában az Al K_{α} sugárzással gerjesztett fotoelektronok energiaspektrumát vettük fel, s a kötési energiák spektruma alapján végeztük az elemzést.

3.2.3.4. Atomerő - mikroszkópos vizsgálat

„Stand alone” típusú atomerő mikroszkópot (Applied Optics Group, University Twente, The Netherlands) használtunk „oszcilláló cantilever” segítségével, detektáló ún. tapping üzemmódban, natív mintákon. A vizsgálatokat a Debreceni Egyetem Biofizikai Intézetében végeztük.

3.2.3.5. Scanning elektronmikroszkópos vizsgálat

A felvételeket AMRAY-1830-I készülékkel, a Debreceni Egyetem Szilárdtestfizikai Tanszékén készítették.

3.2.3.6. Gélkromatográfia

Az elválasztást Sephadex G-100 (Farmacia) gélágyon végeztem. 0,8 m hosszú, 3 cm átmérőjű oszlopon, szobahőmérsékleten, gravitációs elúcióval. A frakciókat cseppszám szerint szedték LKB 2070 ULTRORAC automata frakciószedővel. A minta mennyiségét abszorbancia mérés alapján, SPEKOL 11 fotométerrel $\lambda=460$ nm-en, $l=1$ cm-es küvettában mértem.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Transzportfolyamatok mérései talajokban és talajmodellekben

4.1.1. Transzportfolyamatok mérése ciklikus voltammetriás módszerrel Na-humáttal kezelt H-montmorillonit vékony rétegben

4.1.1.1 Mérési eredmények és értelmezéseik

A jól rendezett montmorillonit agyag film-módosított elektródokon mért katódos csúcsáram értékei kimutathatóan kisebbek a csupasz, borítatlan elektródok $I_{p,c}$ értékeinél.¹⁰¹⁻¹⁰⁷ Ezt az adszorbeált xerogélből, in situ kialakított liogél H-montmorillonit vékonyréteget tovább kezelhetjük.^{46,47,106,107,173} Ezt úgy valósíthatjuk meg, hogy a réteggel, vagy annak finomabb belső szerkezetével szoros kölcsönhatás kialakítására képes szerves molekulák oldatában áztatjuk. Ennek eredményeképpen a rétegek permeabilitása megváltozik. Ez a folyamat az $I_{p,c}$ értékének az áztatás hatására bekövetkező változása révén detektálható.^{46,47,106,107,173} A humuszanyag molekulákról feltételezhetem, – mivel az agyagásványokkal „komplexeket” képeznek - hogy azok hatnak az agyagfilm szerkezetére, így természetesen a benne lezajló transzportfolyamatokra is.^{7,173}

Ennek igazolásaképpen munkám egyik célja az volt, hogy megvizsgáljam az 1,4-benzokinon próbamolekula mozgását a különböző koncentrációjú humátoldattal kezelt H-montmorillonit-filmekben.

Annak érdekében, hogy meggyőződhsek a Pt elektród alkalmasságáról egy jól rendezett, xerogél kialakítására, ESCA módszerrel megvizsgáltam a H-montmorillonit-film épségét a Pt felszínen. A mérés eredménye a 8. ábrán látható.

8. ábra. A Pt-rétegre adszorbeáltatott H-montmorillonit réteg elektrospektrometrikus mérésének eredménye.

Az ábrán látható, hogy a Pt felszín teljesen elfedett a montmorillonit réteg által. A spektrumban csak a montmorillonitban található elemek jellemző kötési energia csúcsai jelentek meg. Amennyiben a Pt felület fedetlen lenne pl. repedések és nagyméretű pórusok lennének a vékony agyagfilmben, a röntgensugár a Pt felszínre elérné, s akkor az a spektrumban is megmutatkozna. Mivel Pt- ra utaló csúcsot a spektrumban nem találtam, arra következtettem, hogy az elektródon az agyagréteg a szubsztrát felszínét teljesen lefedi..¹⁶⁰

Egy ilyen teljesen lefedett felszínű elektród ciklikus voltammetriás módszerrel jól tanulmányozható. A filmet hordozó Pt elektród irányába történő molekula vagy iontranszport sebessége az agyagréteg átjárhatóságától függ. A rendezetlen szerkezetű filmekben főképpen a pórusok és csatornák mérete határozza meg a részecskék diffúziójának sebességét.

A rendezett, szabályos felépítésű rétegekben a részecskéken belüli TOT rétegek közötti interlamelláris tér szabályozza a diffúziót.^{46,47,101-107,173}

A 9. ábra a humuszsav – H/Al-montmorillonit -módosított-elektrod ciklikus voltammogramjait mutatja a potenciálváltoztatás különböző sebességeinél:

9. ábra. A humuszsav - H/Al montmorillonittal módosított Pt elektród ciklikus voltammogramjai.

A humát kezelő oldat koncentrációja 1 gdm^{-3} . A potenciálváltoztatás sebességei: (1): 50 mVs^{-1} ; (2): 70 mVs^{-1} ; (3): 100 mVs^{-1} ; (4): 150 mVs^{-1} . Az 1,4-benzokinon koncentrációja $5 \times 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$, $0,1 \text{ moldm}^{-3}$ NaCl-ban $E_i = 0,35 \text{ V}$. Az oldat pH-ja: $6,7 \pm 0,1$.

Az 1,4-benzokinon próbamolekula elektromosan semleges, ún. térkitöltő részecske, amely képes átdiffundálni a jól rendezett, lap-lap orientációjú aggregátumokon.

Eljutva a Pt elektródhoz, ahol a $Q + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{QH}_2$ oxidációs-redukciós bruttó folyamat lezajlik, annak eredményeképpen katódos csúcsáramot tudunk mérni.

A transzportot a montmorillonit szerkezete és általános esetben az alkalmazott próbamolekulával bekövetkező kölcsönhatása (lényegében a szorpciós képessége) szabályozza, amelyet az $I_{p,c}$ katódos csúcsárammal tudunk jellemezni.

Ezt a Randles-Sevcik kifejezés a borítatlan Pt elektród esetén, 25°C hőmérsékleten a következőképpen adja meg:

$$I_{p,c,\text{borítatlan}} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{\text{oldat}}^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (40.)$$

a borított, ún. módosított elektród esetén pedig:

$$I_{p,c,\text{agyag}} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A' D_{\text{agyag}}^{1/2} \kappa v^{1/2} C^* \quad (41.)$$

Ahol: n a megadott egyenlet szerint lejátszódó bruttó folyamatban részt vevő elektronok sztöchiometriai száma; A : a borítatlan elektród felülete (m^2); A' : a borított Pt elektród „szabad” felülete (m^2); D_{old} : (m^2s^{-1}); és C^* (molm^{-3}): a próbamolekula oldatbeli diffúziós együtthatója, és koncentrációja.

A D_{agyag} (m^2s^{-1}): a próbamolekula agyagásvány-filmbeli diffúziós együtthatója; κ : az oldatfázis és a film közötti megoszlási együttható; v : pedig a potenciálváltozás sebessége (Vs^{-1}).^{46,47,101-107,173}

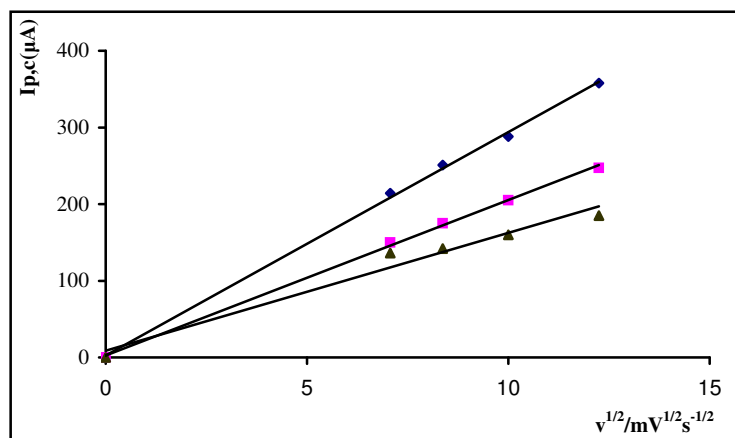
A film porozitásának és tekervényes pórusszerkezetének köszönhetően, még abban az esetben is, amikor az agyagásvány nem köti meg a próbamolekulát ($\kappa = 1$), az agyagásványbeli D_{agyag} jelentősen kisebb lehet az oldatbeli D_{old} -hoz képest. Ezért tehát a transzport függ a Pt elektród felületét borító agyagréteg szerkezetétől, azaz mikro-, mezo-, vagy makropórusaitól, valamint a filmet alkotó részecskék rendezett vagy rendezetlen elhelyezkedésétől.¹⁰¹⁻¹⁰⁷

Az agyagásvány ún. szorpciós reakciókészségétől szintén függ, a transzport, vagyis az agyagfilm és a próbamolekula közötti kölcsönhatástól, amelyet a töltés és a film hidofil-hidrofób természete határoz meg.¹⁶¹⁻¹⁶⁴ Mindezeket az is igazolja, hogy a jól rendezett montmorillonit agyagfilm-módosított elektródon mért csúcsáramok értékei kisebbek a „csupasz”, borítatlan elektródok $I_{p,c}$ értékeinél (10.ábra). (Katódos áramokról lévén szó, az ábrán feltüntetett értékek negatív előjelűek.) Az anyagtranszportot természetesen a huminsav jelenléte, a kialakuló agyag - humusz komplex szerkezete is befolyásolja.

A humuszmolekulák, a montmorillonit filmmel kölcsönhatásba kerülve módosítják annak a permeabilitását próbamolekulára nézve.

A megváltozott áteresztőképesség a katódos csúcsáram értékeiben nyilvánul meg. Tehát a ciklikus voltammetriás módszer ilyen kísérleti feltételek közepette alkalmas agyag- humusz szerkezet vizsgálatára is.

Ha az $I_{p,c}$ csúcsáramok egyenesen arányosak a potenciálváltozás sebességének a négyzetgyökével, az arra enged következtetni, hogy az elektródfolyamatok valamennyi esetben diffúzió által meghatározottak. Esetemben ez a feltétel teljesül, vagyis a vizsgált transzportfolyamat fő meghatározója minden valószínűség szerint diffúziós folyamat.^{101-107,161-164,173}



10. ábra. Az $I_{p,c}$ katódos csúcsáramok értékei a polarizáló feszültség sebesség négyzetgyökének függvényében:
 ♦♦♦♦♦: borítatlan; ■■■■■: H/Al-montmorillonittal módosított;
 ▲▲▲▲▲: 10 gdm^{-3} humáttal kezelt; H/Al montmorillonittal
 borított Pt elektród. Az oldat összetétele:
 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 1,4-benzokinon $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl-ban.

Kézenfekvőnek mutatkozott tehát, hogy megállapítsam; a xerogélből liogéllé alakuló montmorillonit film permeabilitása hogyan változik meg a különböző koncentrációjú humusz oldatokkal való kezelés hatására.

Ezért a Pt elektródot a felvitt agyagásványfilm réteggel együtt, $10^{-2} - 10^3 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációjú, Aldrich gyártmányú „Na–humát” vizes oldataiban áztattam.

Fitch közleményében megadott ábra szerint azt reméltem, hogy a növekvő humusz koncentráció hatására az agyagréteg egyre átjárhatatlanabbá válik. A szerző arról számolt be ugyanis, hogy a humát koncentráció növelése ($0-6 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ tartományban) a katódos csúcsáramok drámai csökkenését ($4,5 \mu\text{A}$ -ról - $0,2 \mu\text{A}$ -re) okozza. A méréseket $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ próbamolekulával végezték, amely esetén az áram csökkenését a humuszmolekulákra jellemző enkapszulációs mechanizmussal magyarázták. Az indoklása szerint a humuszmolekula megkötve a próbamolekulát, nem engedi azt eljutni az elektród felszínéhez. Ebből következően nem, vagy csak igen kis mértékben valósul meg a primer elektródfolyamat.¹⁶²

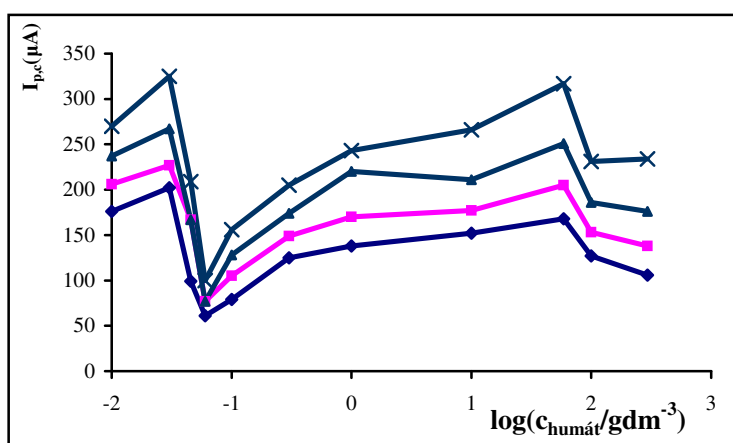
A kísérleteim eredményeiben azonban az volt a meglepő, hogy az $I_{p,c}$ értékei a H/Al-montmorillonit elektródokon nem mutattak monoton

csökkenést a humáttartalom széles koncentrációtartományban való növekedésével (11.ábra)

Vagyis a film permeabilitása nem csökkent folytonosan, mint ahogyan az elvárható lett volna az 1,4-benzokinon humusz általi esetleges megkötődése, ún. enkapszulációja miatt. Ugyanis abban az esetben, ha a Na-H megköti a próbamolekulát, a kezelőoldat egyre nagyobb koncentrációi esetén méginkább csökkenniük kellett volna a katódos csúcsáramoknak.¹⁰²

A másik lehetséges okként, feltehetően a hozzáférhető pórusok eltömítése révén is szintén csökkenniük kellett volna az elektródfolyamatok intenzitásainak, a csúcsáramoknak.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

Azonban ehelyett egyes koncentrációknál a katódos csúcsáramok helyi maximummal, vagy minimummal jellemezhetők. Ez a viselkedés következetesen valamennyi potenciálváltoztatási sebességnél ugyanolyan természetűnek mutatkozott. Ezt láthatjuk a következő; 11. ábrán:



11. ábra. A katódos csúcsáramok értékei a humátoldatok koncentrációjának logaritmusában függvényében különböző potenciálváltoztatási sebességek mellett: ♦♦♦♦♦♦: 50 mVs⁻¹; ■■■■■■: 70 mVs⁻¹; ▲▲▲▲▲: 100 mVs⁻¹; xxxxxxx: 150 mVs⁻¹. Az oldat összetétele: $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 1,4-benzokinon $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl-ban. pH = $6,7 \pm 0,3$.

A 11. ábrát elemezve a görbék sajátos menetéről a következőket állapíthatjuk meg.

Kevés humát tartalom esetén ($1 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ és $3 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$) kis mértékű növekedést tapasztaltunk az $I_{\text{p,c}}$ -ben, amely a film permeabilitásának növekedésére utal. A kis molekulatömegű, elnyúlt alakú humuszmolekulák

ebben a koncentrációban kevesebb számban vannak jelen, így a TOT rétegeket lazító hatásuk kevésbé érvényesülhet.^{56,65} Ugyanis ezek a molekulák be tudnak hatolni a filmet alkotó részecskék lemezei közé, és jelenlétük azt eredményezi, hogy megnő az ún. alaplapon d_L távolsága. Ezáltal a próbamolekulák transzportja a rétegek közötti térben is lehetséges, nemcsak a részecskék közötti üregekben, pórusokban.

A humuszsav ebben a koncentrációban tehát képes arra, hogy bejusson a rétegek közötti térbe, megnövelje azt és helyettesítse a vízhez kötődő ellenionokat, és ezáltal a montmorillonit szilikát rétegei között megkötve maradjon.^{89,90} Ennek eredményeként a szilikátrétegek nem közvetlenül, hanem humuszmolekulákon keresztül, szerves-ásványi kötésekkel, Fe^{3+} és Al^{3+} kationokon keresztül kapcsolódnak össze.²⁸

A katódos csúcsáramok értékének csökkenése a humáttartalom további növekedésével ($3 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ és $5 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$) már jól megegyezik a közölt irodalmi adatokkal.^{102,166} Ezt a humusz és az 1,4-benzokinon között lezajló enkapszulációs folyamata (vagyis az 1,4-benzo-kinonnak a Na-H molekuláris üregrendszerében történő megkötődése)^{56,65} és a humuszsav felszíni póruselzáró hatása együttesen is okozhatja.

Bár az enkapszulációs folyamat valószínűségét a nagyobb koncentrációknál kapott mérési eredmények megkérdőjelezzik, igazából nem zárhatjuk ki teljes mértékben ezt a folyamatot sem. Azonban az enkapszuláció hozzájárulása az elektródfolyamatok csökkentéséhez minden valószínűség szerint kicsi.

Ezért véleményem szerint inkább a molekuláris eltömítő hatásnak van szerepe e különös jelenség kialakulásában. Ez utóbbi hasonlít ahhoz a jelenséghez, amelyet akkor találtak, amikor ásványi szemcsék felületét természetes szerves anyagokkal vonták be, ezáltal kialakítva egy durva felszíni réteget, amely a pórusokat eltömíti.⁸³

A felszínen tehát laza szerkezetű, vékony humuszcsepp alakul ki, amelyet összegombolyodott Na-H molekulák alkotnak. Az agyagásványfilm felszínén aggregálódó humuszanyagok, amelyek a montmorillonit és a humát kölcsönhatása révén keletkeztek, elzárják a szabad pórusbejáratokat (ez az úgynevezett admicellás vagy hemimicellás felszíni aggregáció).¹⁷⁰⁻¹⁷⁵

Ezek a humuszanyagok, amellet, hogy aggregálódnak, egyre inkább összegombolyodottá válnak, és a koncentrációjuk növelésével egyre kevésbé flexibilisek. Ez a merevebb, szferokolloidális szerkezet természetesen már az oldatban is kialakulhat. A humuszanyagok szerkezetének ilyen fajta változását a humuszanyagok makromolekuláris elmélete, és aggregációs keletkezésének elmélete alapján feltételeztem. Ezeket a feltételezéseket

saját felületi feszültség, – és viszkozimetrias mérési eredményeim is alátámasztják (11.,12.,13. ábra).

A komplexképződés az agyagásvány felületi oxi-hidroxi csoportjaival az alaplemez mindkét oldalán, illetve az éleken szintén bekövetkezhet^{9-13,35}.

A H/Al-montmorillonit nagy duzzadási képességének köszönhetően a TOT rétegeinek növekvő távolsága által, 10^{-1} moldm⁻³ koncentrációjú NaCl oldatban megnöveli az alaplemezek is a hozzáférhetőséget, és erősen befolyásolja a montmorillonit-humusz komplexképződést.¹⁶⁸ Az éleken történő megkötődés közbenső kationhidakon keresztül szintén előfordul.⁸⁸

A Na-H-tartalom további növelésével a katódos csúcsáram újból növekszik. Ez azt jelenti, hogy ismét egyre több 1,4-benzokinon molekula jut el a platinaelektroódhoz, vagyis a réteg átjárhatósága egy telítési jellegű görbe mentén egyre nagyobb lesz. Legnagyobb értékét $\approx 6 \times 10^1$ gdm⁻³ humát-tartalmú oldatban áztatott elektróddal éri el.

Ennek valószínű oka az, hogy a nagyobb koncentrációjú humuszsav áztató oldatokban a humuszsav molekulák fokozatos aggregálódása következik be. Az agyagréteg film felszínén az expandált szerkezetű, fonalas jellegű makromolekulákon kívül a képződő aggregálódó, nagyobb móltömegű, szferoid polimerek is megkötődnek.^{65,90}

Az aggregációt a kolloid oldatok fényszórásának és színének változása, valamint az agyagfilmek felületéről készített mikroszkópos fotók is mutatják. Vagyis az agyagfilmek felületén is megjelennek az aggregátumok. A fokozatos aggregálódás azt jelenti, hogy a humin mennyiségének növelésével főképpen a szferokolloidok mérete nő.⁵⁵

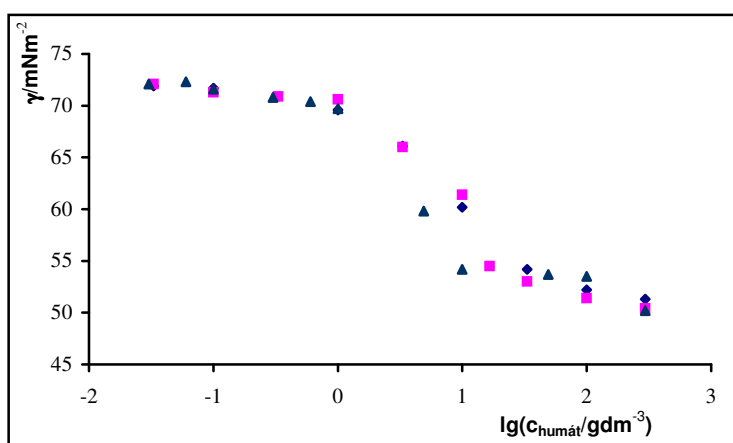
Az ilyen oldatokban áztatott montmorillonit filmek felszínén a tömött, expandált molekulák adta lefedettség, a tényleges borítottság csökken. Mivel a nagyobb méretű aggregátumok is megkötődnek, ami kevesebb pórus bejáratának a lezárását okozza, így csak lehetővé ugyanannyi vagy meg több HS esetén. Ennek eredményeképpen több szabad pórusbejárat alakul ki, annak ellenére, hogy a humuszkoncentrációt növeltük. Ezért az 1,4-benzokinon behatolása a filmbe, és a részecskék közötti, és a részecskéken belüli mozgása is egyre inkább lehetségessé válik. A nagy Na-H-tartalomnál a film felületén főképpen már csak aggregálódott, nagyméretű szferokolloidok találhatók.^{69,170,175}

A humusztartalom további növelésével azonban (6×10^1 gdm⁻³ - 3×10^2 gdm⁻³) a katódos csúcsáramok értékei ismét csökkennek. Ennek az lehet az oka, hogy a komplex-képződés már a réteg belsejében is megtörténik¹⁶⁸, s a film telítődik a humáttal. Az aggregátumok a részecskék közötti teret, a makropórusokat is megtöltik. Ugyanakkor a nagyobb méretű

aggregátumok a nagyobb méretű mezo- és makropórusok felszíni bejáratát is képesek lezárni, vagyis a film átjárhatósága fokozatosan csökken. A gélyszerű, nagy folyadék-tartalmú „agyag-humusz komplexum” azért valamennyire átjárható marad az 1,4-benzokinin számára, vagyis a film nem válik teljesen szigetelővé.

Az elektrokémiai mérések szerint tehát a film átjárhatósága a képződő „agyag-humusz komplex” szerkezetétől függ. Ezt pedig alapvetően az áztató oldatban jelenlevő Na-H szerkezete szabja meg. Az alaknak és szerkezetnek a koncentrációval való megváltozását, az oldatbeli aggregációs viselkedést a felületi feszültség koncentrációval való változása is jól jelzi.^{48,49,55,57,58,60} A felületi feszültség koncentrációfüggése alapján következtetni lehet a humuszmolekula határfelületi viselkedésén túlmenően annak a folyadékfázis belsejében történő aggregációs folyamataira is.^{48,49,57,58,60}

A 12. ábrán a Na-H felületifeszültség-mérésének eredményeit láthatjuk:



12. ábra. A Na-humát felületi feszültsége a Na-humát koncentráció logaritmusának függvényében
(♦: H₂O; ■: 1x10⁻¹ mol dm⁻³ NaCl ; ▲: 6x10⁻¹ mol dm⁻³ NaCl).

A humát oldatok felületi feszültsége a desztillált vizes, a 10⁻¹ gdm³ és a 6x10⁻¹ gdm⁻³, állandó koncentrációra kiegészített NaCl-os vizes oldatban hasonló módon csökken a humáttartalom növekedésével.

A csökkenés mindhárom esetben alig kimutatható c = 10⁻¹ gdm⁻³ koncentrációig. Legintenzívebben pedig a 10⁻¹ - 1x10¹ gdm⁻³ koncentráció tartományban csökken. (E fölött a változás ismét kisebb mértékű, ebben a koncentrációtartományban alakulnak ki az aggregátumok.)

A görbék azt mutatják, hogy még a tisztítatlan, frakcionálatlan, közönséges kereskedelmi humuszsav is felületaktív, ahogyan ezt az irodalom is állítja.^{58-60,176-177}

A 10^{-1} gdm⁻³ koncentrációjú humátoldattal kezelt film átjárhatósága csökkent, így a katódos csúcsáramok kis értékűek voltak (11. ábra). A humát koncentráció, noha a felületi feszültséget ebben a töménységben még nem változtatta meg kimutathatóan, az agyagfilm-szerkezetére már jelentős befolyással volt.

Feltehetően az óriás humuszmolekulák a kis koncentrációjuknak köszönhetően hidrolízis során szétesnek építőelemeikre.^{57,58,59,60}

Az így előállott viszonylag kisebb molekulák, az egyensúlyi viszonyoknak megfelelően, az expandált, makromolekuláris, fonalas jellegű molekulák, és ebben a koncentrációban nem aggregálódnak. Azok így képesek a film felszínén, a pórusokban – a kis molekulatömegűek az interlamelláris térben is – megkötődni. Ezáltal a film átjárhatóságát jelentősen lecsökkentik. Tulajdonképpen ezekben a kis koncentrációkban a humuszanyagok teljes mértékben képesek átjárni egy agyaglemezekből felépülő pórusrendszert. Ilyen esetekben lényegében a humusz „valódi” molekulái lépnek kölcsönhatásba az ásványi részecskékkel.^{56,65,88}

A koncentráció további növelésével a felületi feszültség csökkenni kezd, és fokozatos aggregáció következik be. Az oldatban ilyenkor egyidejűleg egyedi, fonalas és aggregált szferokolloid polimer molekulák vannak jelen.⁵⁵ Az ilyen oldatokkal kezelt filmeknél a katódos csúcsáramok értékei növekedtek, mivel az aggregátumképződés miatt főleg a film felületén történik a humát megkötődése. A szferokolloidok így kevesebb pórusbejáratot zárnak el ugyanannyi koncentráció esetén is. Ekkor ugyanis az anyag javarésze a nagy aggregátumokban található. Ennek eredményeképpen az oldatból megkötődött humusz nem egyenletesen borítja az agyagfilm felszínét.

A koncentráció további növelésével a ≈ 10 gdm⁻³ koncentrációnál (kritikus aggregációs koncentráció, a CAC, a CMC-hoz hasonló jelenség) nagyobb koncentrációjú oldatokban a felületi feszültség már kisebb mértékben csökken. Ez arra utal, hogy a huminsav főleg szferokolloidális aggregátumok formájában található az oldatban.^{56,58,60,65,83,169,170}

A humuszanyagok asszociációs hajlama vizes, semleges sóoldatban és a tiszta oldószerben annak az eredménye, hogy hidrofób karakterük miatt az összezsavarodott, összegombolyodott molekulák még további mértékben összehúzódnak.¹⁷⁷

Az ilyen nagy koncentrációjú oldatokban áztatott elektródok katódos csúcsáramai ismét csökkennek, vagyis a film átjárhatósága újból kedvezőtlené válik a próbamolekula számára (11. ábra).

A makropórusok telítődnek, s a felületet teljesen beborítják az aggregátumok, és meggátolják az 1,4-benzokinon számára a behatolást.

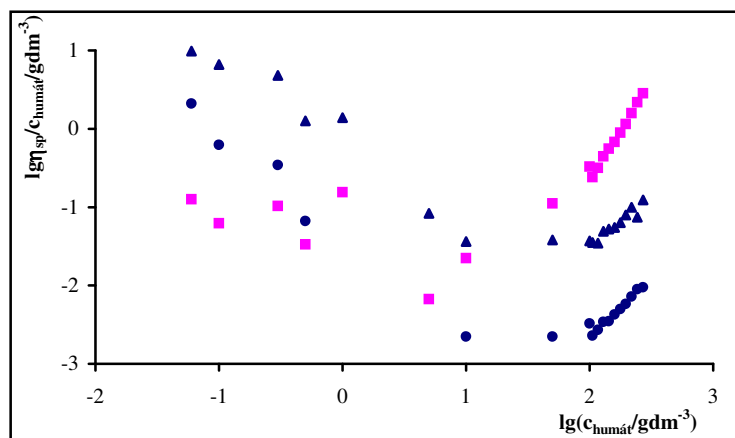
A Na-humáttal egyúttal Na^+ ionokat is viszünk a rendszerbe, amely Na-humát a hidrolízise folyamán a montmorillonit rétegszerkezetére is kihatással lehet.^{37-42,101-107} A humát oldatot így a különböző koncentrációk esetén 6×10^{-1} M NaCl-al ekvivalens Na^+ ion tartalomra egészítettem ki, amely megfelelt a legnagyobb koncentrációban alkalmazott Na-humát Na^+ ion tartalmának.^{156,157}

A Na-humát felületi feszültsége és CAC értéke nem változott észrevehetően a Na^+ ionok hatására, tehát a rendszerbe így bevitt Na^+ ion tartalom nem befolyásolja a humát-aggregátumok keletkezését. A Na^+ ion ezt a típusú folyamatot tehát nem határozza meg. A réteg átjárhatósága a kísérleteim során a humát mennyiségének, s az ebből fakadó konformációs sajátságainak tulajdonítható, ha a transzportfolyamatok megváltozását nem az agyagszerkezet só hatására bekövetkező megváltozásának tulajdonítjuk.

Ha a humusz molekulákat nem molekuláris asszociátumokként, hanem klasszikus értelemben vett makromolekulákként kezeljük, a CV görbék értelmezését a humusz oldat redukált viszkozitási adataival tudjuk legcélravezetőbben összevetni.^{53,57,65,79,90}

A töltött, lineáris makromolekulák viszkozitási adatai, és a humuszanyagok viszkozitásmérésének eredményei az irodalmi adatok szerint is hasonló módon viselkednek.^{56,65,79,90,178} A görbék leszálló ágában, a kis koncentráció tartományban a teljes disszociáció miatti megnyúlás következtében, a koncentrációnövelésével, – a viszkozitás növekedik. Ezt követően a minimum ponthoz tartozó koncentrációnál nagyobb értékeknél a disszociáció visszaszorul, és a semleges, gömbszerű makromolekulákra jellemző görbemenet lép fel.²⁰¹⁻²⁰⁶

A kapott görbe azonban nem alkalmas a szokásos, átlagos molekulatömeg meghatározásra.^{53,180} Ezt láthatjuk a 13. ábrán:



13. ábra. Na-humát oldat redukált viszkozitása a humát koncentráció logaritmusának függvényében ; ●●●●●● NaCl nélkül , és ▲▲▲▲▲▲ 1×10^{-1} M Na^+ ion koncentrációra kiegészítve, valamint ■■■■■■ 6×10^{-1} M Na^+ ion állandó koncentrációra kiegészítve.

Az 12. ábrát a 13. ábrával összehasonlítva, megállapítható, hogy a viszkozitás görbék minimum pontjának koncentráció értékei a desztillált vizes oldatban megegyeznek a CAC koncentráció értékével, és a 11. ábrán bemutatott katódos csúcsáramok második maximumához tartozó koncentráció tartományával, tehát valóban, az aggregálódott szferekolloid-humuszanyagok a felszínen aggregálódva, az agyagfilm felszínén pórusokat tesznek szabaddá. A koncentráció növekedése azonban már a nagy aggregátumok számát is növeli, és ezek végül is lefedik a filmet.^{55,58}

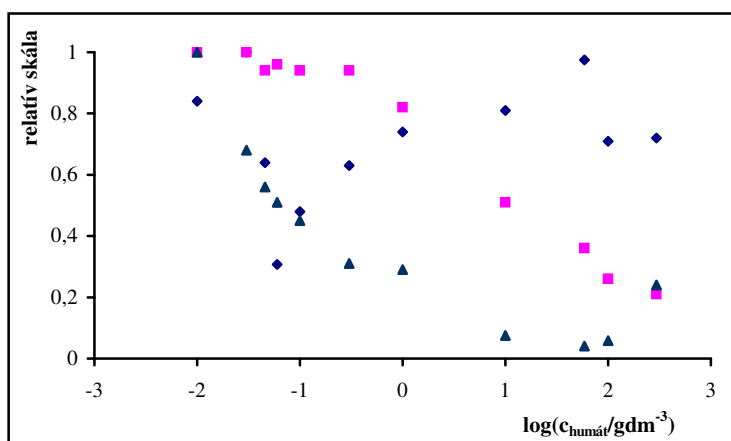
Megközelítőleg 60 gdm^{-3} koncentrációig az η_{sp}/c értékek csökkennek, majd ezután ismét növekednek. A felületi feszültség görbék lefutásával ellentétben a koncentráció-redukált viszkozitási görbék menete érzékeny a rendszer Na^+ ion tartalmára.

A NaCl-ot nem tartalmazó oldatban, és a 10^{-1} M, illetve a 6×10^{-1} M állandó Na^+ ionra kiegészített oldatban a viszkozitási görbék szignifikánsan eltérnek. A Na^+ iont csak a humáttal bevitt mennyiséget tartalmazó Na-humát oldatban mért viszkozitási görbe inflexiós pontja megközelítőleg az $5\text{-}6 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációtartományba esik. Ez az a koncentráció, amely megfelel a CV mérések során kapott második maximum koncentrációs tartományának. Egyúttal ez a sókoncentráció Θ oldószere is a Na-H-nak.¹⁷⁷

A CV vizsgálatok során sem adagoltam külön Na^+ iont. Ez megfelel a felületifeszültség-, és viszkozitásmérések során alkalmazott

körülményeknek. Tehát igaz, hogy CV mérésekkel kapott görbe (11. ábra) első minimum és a második maximum értékének kialakulása a humuszmolekulák szerkezetére, a koncentrációjuk növekedése hatására bekövetkező, molekuláris átrendeződésre vezethető vissza. Tehát ez az a koncentráció, amely egyszerre felel meg a humát oldatok CAC értékeinek, és a redukált viszkozitási görbe inflexiós pontjának, mely során a réteg lefedettsége a legkisebb. A felületi feszültség-, és viszkozitás mérések eredményei arra utalnak, hogy az általam használt Na-humátnak egyszerre vannak a lineáris makromolekulákra, és az aggregációs-asszociációs szerkezetre utaló fizikai sajátosságai.

Ez úgy magyarázható, hogy a CAC eléréséig és a viszkozitásgörbe inflexiós pontjáig feltehetően felületaktív, lineáris humuszmolekulák – esetleg kisebb egységek (fulvosavak, huminsavak ...) a felszínen szétterülnek, miközben csökkentik a felületi feszültséget. Mikor elérjük a CAC értéket, aggregálódnak, és nagyobb – és nagyobb méretű szferokolloidokként vannak jelen. Ezek összesítését láthatjuk a 14. ábrán:



14. ábra. ♦♦♦♦♦: a humáttal kezelt H-montmorillonit vékony réteg katódos csúcsáramainak; ■■■■■ a humát felületi feszültségének; ▲▲▲▲▲ és a redukált viszkozitású normált értékei a humát koncentráció logaritmusának függvényében.

A katódos csúcsáramok értékeinek alakulását a makromolekuláris szemlélet szerint a következőképpen értelmezhetjük.

A viszkozitásmérési adatokkal a következőképpen tudjuk magyarázni: A 5×10^{-1} gdm⁻³ koncentrációtartományban a CV görbe minimumpontjában bekövetkező jelenségeket. A humátmolekulák a

hidrolitikus viszonyokból adódóan kinyúlt expandált makromolekulák, amelyek vékony réteggként lefedik az agyagfilm felszínét és elzárják a függőleges pórusok bejáratát.^{53,65,90,178,201-206} A koncentráció növekedésével a lineáris makromolekulák összegombolyodnak és asszociálódnak.^{65,90} Így a H-montmorillonit réteg teljes lefedettsége megszűnik, s az azt borító réteg felszakadozik és a polimerek gömbszerű makromolekulákká vagy molekulacsoportokká, asszociátumokká egyesülnek. Így ugyanazon Na-humát koncentrációnál a felszín mégis szabaddá válik a pórusok számára és megindulhat a diffúzió.

Ha a koncentrációt tovább növeljük a katódos csúcsáramok ismét hirtelen lecsökkennek. Ebben az esetben azt feltételezhetjük, hogy az összegombolyodott, asszociálódott, adszorbeálódott makromolekulák koncentrációja megnő jelentősen az agyagfilm felszínén, ilyen módon növelve ismét a réteg lefedettségét, s ebből következően újból csökkentve az átjárhatóságát. Tehát az első esetben, a kis koncentráció-tartományban az egyedi, lineáris molekulák, míg a másodikban, a humusz nagy mennyisége esetén képződött nagyméretű szferokolloidok zárják le a pórusokat.

A Na-humát koncentráció növelésével nemcsak a közeg Na^+ ion tartalmát változtatjuk meg, hanem a nem pufferolt közegben a pH értéket is. Ha a korábbi CV mérések eredményeit nem csak a humátkoncentráció, hanem a pH-függvényében nézzük, akkor a teljes mérési tartomány pH 4 és 8,5 közé esik. Ez esetben a jelenség makromolekuláris értelmezése más módon a következő lehet:^{53,201-206}

A humusz redukált viszkozitása (5 % humusz oldat esetén) pH 4-6 tartományban mutat minimumot, – általában ez a humuszanyagok izoelektromos pontja, pH 4 alatt a savas csoportok disszociációja visszaszorul, és mint töltetlen, rigid makromolekulás szferokolloidok találhatók az oldatban, oldékonyságuk jelentősen csökken, esetenként kicsapódnak.⁵³ Nagyobb pH értéken a savas csoportjaik disszociálódnak, vagyis oldékonyságuk megnő, és lineáris-molekulaként jelennek meg az oldatban. Azonban a koncentrációt emelve, nem pufferolt közegben, amikor a pH-t a humát disszociációs egyensúlya és az oldat Na^+ ion koncentrációja határozza meg ismét összegombolyodnak. A magas pH-t a humát extrém nagy koncentrációja okozza az általa bevitt Na^+ -ion koncentrációval. Így a molekula disszociált állapotban van ugyan, de az azonos töltések nagy koncentrációja miatt, a taszító hatás eredményeképpen a molekula számára a vizes közeg már nem lesz ideális oldószer.^{69,177} Ekkor ismét szferokolloidok jelennek meg. Azonban ezek már nagy molekulákból vagy asszociátumokból állnak.^{69,177} Tehát, ha a pH-t és a koncentrációváltozást

egyszerre vesszük figyelembe, akkor a relatív viszkozitási görbe mind a leszálló, mind a felszálló ágában szferokolloidok létezését valószínűsíthetjük azonban egyik esetben kis méretű szferokolloidok, a másik esetben nagy méretű szferokolloidok alakulnak ki. Első esetben a kis koncentrációjú és kis méretű szferokolloidok bejutnak a pórusok közé ($5 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$).

A koncentráció emelésével viszont ezek a molekulák a felszínen kiegyenesedve laza, hálózatos szerkezetet hoznak létre, amelyek a próbamolekulák mozgását nem akadályozzák ($5 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-1} \text{ gdm}^{-3}$). A réteg lezárását ismételten a szferokolloidok okozzák azonban ezek méretei már nagyobbak, mint az első esetben. Ha a pH hatás magyarázatánál felhasználjuk a humátok felépülésének asszociációs elméletét, amely szerint a fulvósavak, és kisebb molekula tömegű humusz egységek fokozatos aggregációja és asszociációja révén alakulnak ki a nagy molekulájú, több ezres móltömegű „humuszmolekulák” akkor a következőket mondhatom:

Kis koncentráció és pH esetén kisméretű szferokolloidok találhatók az oldatban, melyek nagyságát az egyedi építőpanelek, a fulvósavak alakja, és konformációja határozza meg.^{55,58,59} A koncentráció növelésével, – mivel a pH is nő, – ionizálódnak és kiegyenesednek. Ekkor a nagy humuszmolekulák aggregációs-asszociációs képződésének elmélete alapján összekapcsolódhatnak, – ekkor a viszkozitásszám nő. Ez lesz a redukált viszkozitási görbe minimumpontja. A koncentráció további növekedése révén az aggregáció mértéke tovább nő. A maximális méretű humuszmolekulák töltésárnyékoló hatása miatt azok egyre nagyobb számban hoznak létre egyre nagyobb méretű szferokolloidokat.

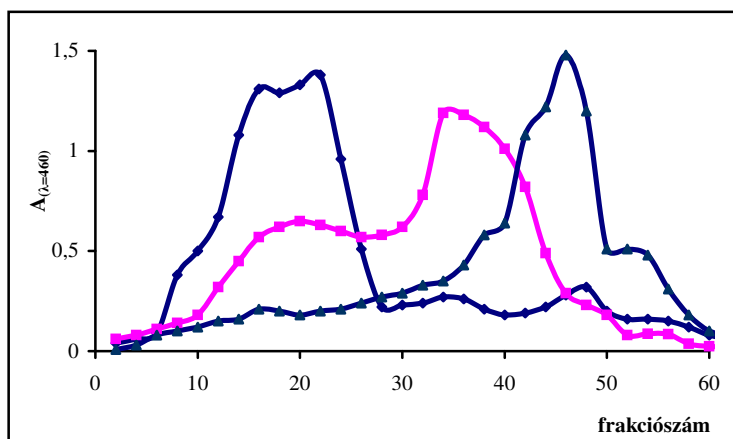
Így a CV görbék értelmezése összefoglalva a következő lehet:

A humusz kezdeti kis koncentrációja esetén ($6 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$) a kisméretű és móltömegű szferokolloidok könnyedén behatolnak az agyagfilm szerkezetébe, majd az agyagásványok TOT rétegeibe. Ott adszorbeálódnak a rétegek d_{001} síkjain és az ásványi szemcsék külső élein, eltömítve a film pórusszerkezetét.

Nagyobb koncentráció esetén a rendszert a még főleg kis molekulájú fulvósavak nagy száma jellemzi. Már egyre nagyobb számban találhatók azonban egyszerre lineáris szerkezetű kis molekulák és nagy aggregátumok, amelyek nem tömítik el a belső rétegeket és pórusokat. Azonban 60 gdm^{-3} koncentráció fölött az asszociáció fokának, a töltésárnyékoló hatásnak és pH-nak együttes eredményeképpen nagyméretű szferokolloidok jelennek meg, amelyek a vékonyréteg felszíni pórusainak bejáratát elzárják.

Az asszociációs folyamatok feltételezésének létjogosultságát a Na-humát gélkromatográfiás frakcionálásával vizsgáltam meg. A humát frakcionálás célja az volt, hogy ezzel is, mint egy további mérési módszerrel alátámasszam a ciklikus voltammetriás módszerrel mért transzport-folyamatok mérései során kapott eredményeim magyarázatát.

A mérési adatok további kvantitatív kiértékelése nem volt célom. Így a kapott eredményeket kvalitatív ún. ujjlenyomat módszer kiértékelése alapján végeztem el, és ezek alapján következtettem a móltömegre ill. szerkezetre.^{53,72-75} A mérési eredményeimet a 15.ábrán mutatom be.



15.ábra. A Na-humát extinkció értékei a frakciószám függvényében különböző pH értékeken 1 frakciók átlagos térfogata 20 cm³
 ◆◆◆◆◆: pH 8; ■■■■■: pH 6; ▲▲▲▲▲: pH 4.

A pH 4-es közegben a humát döntő többsége a frakcionálási idő végén, nagy relatív elúciós térfogat esetén jelenik meg. Ez alapján ekkor viszonylag kis móltömegű és méretű humát fragmentek, molekulák megjelenése tételezhető fel. Ez az állapot hozzávetőleg megfeleltethető az elektrokémiai mérések során alkalmazott igen kis humát mennyiségnek. A pH 6 esetén a „molekula” izoelektromos pontjának megfelelő érték közelében a frakciószámból arra következtethetünk, hogy a nagyobb molekulatömegű, vagy nagyobb aggregációs fokú, azaz a nagyobb átlagos molekulasugarú értékek felé tolódik el az elúciós görbe. A kisebb H⁺ ion koncentrációjú közegben, pH ≈ 8 esetén a humát túlnyomó többsége a kizárási térfogatban jelenik meg, amely arra utal, hogy ilyen körülmények között vagy a lineáris kinyúlt molekulák átlagos Stokes sugara nőtt meg, vagy a részecskék

asszociációja révén nagyobb molekulák, molekula asszociátumok jöttek létre.¹⁷⁸

A kapott eredmények megerősítették az elképzelést a humuszmolekuláknak az agyagfilm szerkezetére gyakorolt hatásáról. Eszerint a humuszmolekulák fokozatos aggregációval felépülő nagymóltömegű, szerves polielektrolitok.^{55,58} A körülményektől függően megjelenési formájuk sokféle, így kölcsönhatásuk az agyagásványokkal is igen változatos lehet.

Külön kérdésként vetődhet fel a humáttal bevitt Na^+ ionok hatása az agyagrétegek átjárhatóságára.^{37-42,101-107}

A vizskozítás és felületi feszültség meghatározások során alkalmazott Na^+ ion tartalom beállítását a következők indokolták:

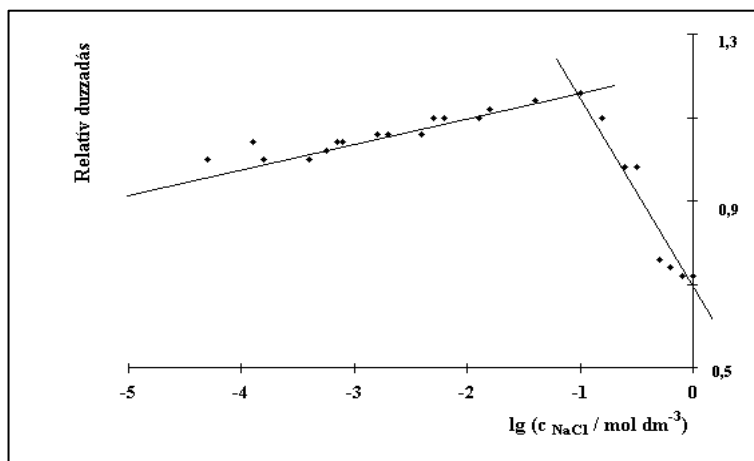
A 10^{-1} M Na^+ a H-montmorillonit maximális duzzasztó hatásának felel meg (10^{-1} M NaCl). A 6×10^{-1} M Na^+ ion az „Aldrich” humát oldat legnagyobb alkalmazott koncentrációja esetén előálló Na^+ ion tartalma az oldatnak.

Így próbáltam figyelembe venni a humát által bevitt Na^+ ionok koncentrációtól függő, agyagásványt duzzasztó, illetve zsugorító hatását, amely ezután a rétegek átjárhatóságát is jelentősen befolyásolhatja. (Hasonló megfontolás alapján végeztem el a Na^+ ion koncentráció beállítását a felületifeszültség-mérések esetén is.)

Jogosan vetődhet fel tehát a kérdés, hogy csak a Na-humáttal az oldatba vitt Na^+ duzzasztó hatása megmutatkozik-e az $I_{p,c}$ görbék sajátos lefutásában, vagy humuszmolekulák hatásáról van-e szó. A méréseim során az oldat elektromos vezetése, a H-montmorillonit film maximális duzzadása és a migráció kiküszöbölése érdekében állandó; 10^{-1} M NaCl oldatot alkalmaztam. Ez egyúttal a H-montmorillonit esetében a maximális bázislap távolságot is eredményezi.^{37,101-107} A humát Na^+ ion tartalma a gyártó szerint $\approx 5\%$, amely elvileg eredményezheti a 10^2 gdm³ Na-humáttartalom fölött a réteg tömörödését, s az áteresztőképesség csökkenését. Azonban a Na^+ ionok egy része a humát savas csoportjait semlegesíti, a közeg pH-ja 8,5 a legtöményebb humuszoldatban is. Mivel a háttérelktrolit 10^{-1} M NaCl, és ez okozza a maximális duzzasztó hatást is a rétegben, tehát bármilyen, ezt a Na^+ ion koncentrációt növelő Na^+ ion mennyiség a réteg tömörebbé válását eredményezné. Ezt a jelenséget viszont a CV görbék nem támasztják alá. Ugyanis ha a CV görbék értékei a humát koncentráció növekedésével csökkennének azok a réteg tömörödésére utalnának, azaz a humáttartalom növekedésével az $I_{p,c}$ értékei monoton csökkennének.¹⁰¹ Tehát a kapott mérési eredményekért a Na^+ ionok nem felelősek.

Az irodalommal jó egyezésben, méréseim szerint a duzzadáshoz hasonlóan a relatív üledéktérfogat is a $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl koncentrációnál a legnagyobb.³⁷ Ez látható a 16. ábrán, ahol a NaCl koncentráció függvényében a vízre vonatkoztatott relatív üledéktérfogatot mutatom be, vagyis a NaCl nélküli és a különböző NaCl tartalmú vizes oldatokban meghatározott üledéktérfogatok arányát.

Vizsgálataim szerint (16. ábra), és az irodalomban közölt adatok alapján az ilyen koncentrációjú NaCl oldatban a legnagyobb mértékű a H-montmorillonit duzzadása, és a TOT rétegei közötti távolság: $60 \text{ \AA}$.^{102,171,172}



16. ábra. A H-bentonit relatív üledéktérfogata a NaCl oldat koncentrációjának függvényében.

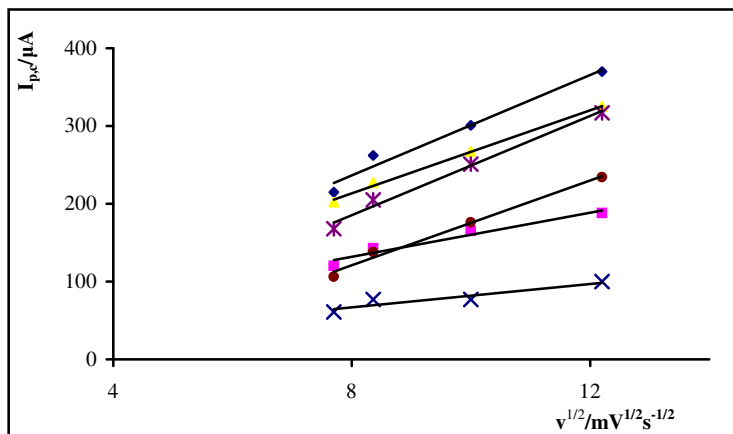
Ilyenkor a próbamolekula a rendezett szerkezetű filmekben, főképpen a részecskék belsejében a rétegeközi térben mozogva éri el a Pt-elektrod felületét.

Az agyagfilmek áztatása a különböző koncentrációjú Na-humát vizes oldatokban a filmek duzzadását nem idézhette elő a bevitt Na^+ ionok miatt, ugyanis a Na-humáttal bevitt Na^+ ion tartalom 5%-a a Na-humátnak.

A transzportsajátságban tapasztalható anomáliás viselkedésért a montmorillonit filmek felületén a különböző megjelenési formájú humuszsavak és az agyagásvány közötti komplexek kialakulása a felelős..

Megvizsgáltam, hogy a p-benzokinon transzportfolyamata a kezelt H-montmorillonit filmekben keresztül pusztán diffúzió, vagy más folyamatokkal (adszorpció, enkapszuláció, ... stb.) együtt játszódik-e le.

Ennek érdekében ábrázoltam az $I_{p,c}.f(v^{1/2})$ függvényt a különböző mérések esetén (17.ábra).

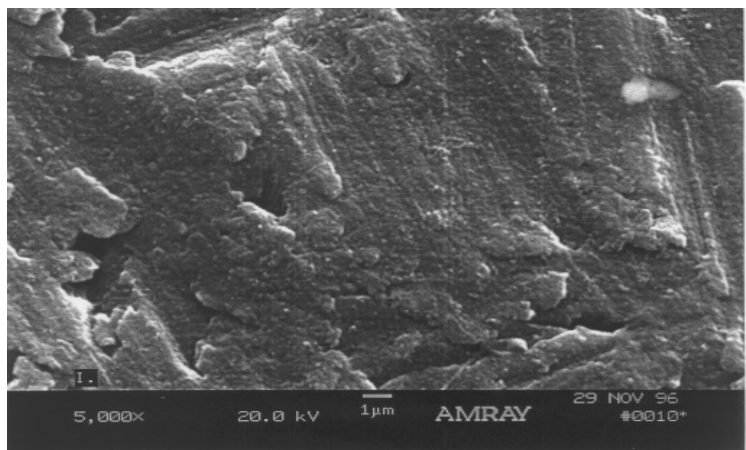


17.ábra. Az $I_{p,c}$ értékei a polarizációsebesség négyzetgyöke függvényében.

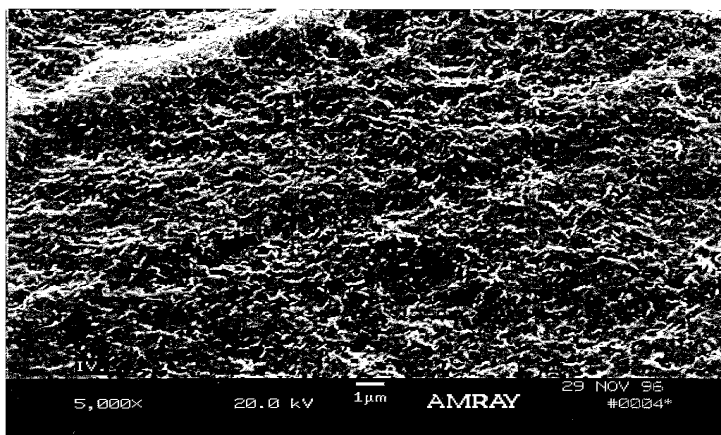
◆◆◆: borítatlan Pt elektród; ■■■: kezeletlen H-montmorillonit réteg;
▲▲▲: 7,7; x x x x: 8,36; x x x x: 10,0; ●●●: 12,2.

Amennyiben a függvény egyenest ad, és azt az origóba extrapolálhatjuk, akkor a transzportfolyamat diffúziókontrollált, amennyiben nem, akkor a folyamat több tényező által meghatározott transzportjelenség.¹⁰¹⁻¹⁰⁷ Az ábra alapján megállapítható, hogy a H-montmorillonit Na-humáttal kezelt vékony rétegében a p-benzokinon mozgását a diffúzió túl más tényezők is befolyásolhatják (pl.: adszorpció az agyagásvány interlayer régióiban, enkapszuláció a humuszmolekulákban, vagy szolubilizációs folyamatok, stb.).

A különböző koncentrációjú huminsav-oldatokban áztatott H/Al-montmorillonit filmekről készített elektronmikroszkópos felvételek megerősítették az elektrokémiai, a felületi feszültség és viszkozitás méréssel továbbá frakcionálással kapott eredményeimet. A film szerkezetének változását az áztató oldatok humáttartalmának növekedésével a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek jól mutatják. A 18. ábrán a kezeletlen, míg a 19. ábrán az $5 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ humátoldatban áztatott filmről készített felvétel látható.

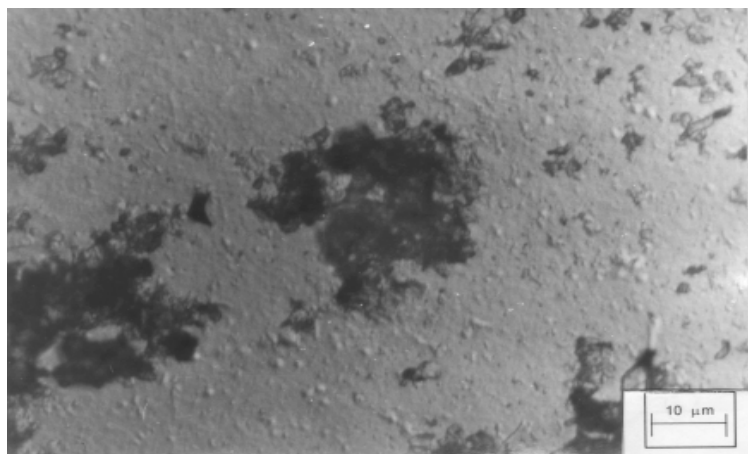


18. ábra. A H/Al montmorillonit pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. (A nagyítás 5000x)



19. ábra. $5 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ Na-humát oldattal kezelt H/Al montmorillonit pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. (A nagyítás 5000x).

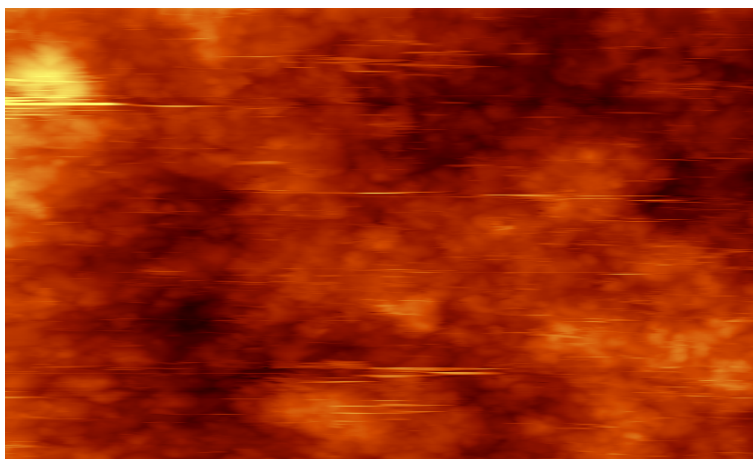
Abban az esetben, ha a humát koncentráció eléri az $5 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ értékét, a film morfológiája jelentősen megváltozik. A lineáris forma helyett összekapcsolódott, összetekeredett, aggregálódott szerkezetet láthatunk. A CAC értéknél nagyobb koncentrációjú huminsav oldatban áztatott filmek felszínén a nagyobb méretű aggregátumok képződése már fénymikroszkóppal is megfigyelhető (20. ábra).



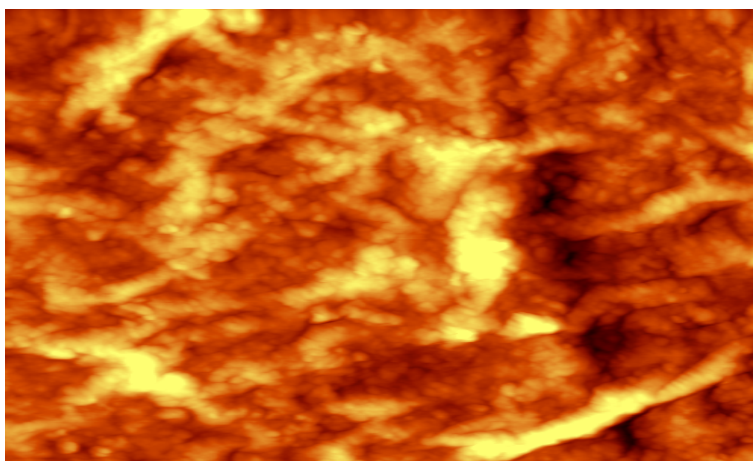
20. ábra. 10 gdm^{-3} Na-humát oldattal kezelt H/Al-montmorillonit film
fénymikroszkópos felvétele.

Eredményeim ebben a megközelítésben jól értelmezhetők az Irodalmi előzmények c. részben már részletesen tárgyalt, a humuszanyagok makromolekuláris és asszociációs szerkezetének ún. egységesített, általánosított elmélete segítségével.^{55,65,90} E szerint ugyanis a humuszsav flexibilis lineáris kolloid, egy polielektrolit, amely kis koncentráció értékeknél mozgékony, lineáris szerkezetű. Azonban nagy koncentrációknál, savas oldatokban, vagy megfelelő mennyiségű semleges elektrolit jelenlétében vagy extrém nagy mintakonzentrációnál úgy viselkedik, mint egy töltetlen, merev nagyméretű szferokolloid. A NaCl koncentrációjának növekedésével például a makromolekula kezd egyre jobban és jobban összetekeredni, ami ahhoz vezet, hogy a $10^{-1} \text{ moldm}^{-3}$ NaCl koncentrációnál már teljesen összegombolyodott állapotban van. Az egyedi molekulák teljesen összetekerednek és aggregátumot képeznek^{56,65,90,169}

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok hátránya, hogy a vákuumkezelés megváltoztatja a kolloidok szerkezetét. Ezért vizsgálatokat végeztem a valóságot jobban megközelítő, natív mintákon ún. atomerő mikroszkóp segítségével. A kapott képeket a 21, 22. ábrán láthatjuk.



21. ábra. Kezeletlen H-montmorillonit-film felszínének atomerő mikroszkópos képe.



22. ábra 10 gdm⁻³ Na-humát oldattal kezelt H-montmorillonit film felszínének atomerő mikroszkópos képe.

Az atomerőmikroszkópos felvételek alapján látható, hogy a kezeletlen H-montmorillonit film felszíne kevésbé tagolt, mint a Na-humát oldattal kezelt filmmé. Ez jól megegyezik az irodalomban található adatokkal.^{71,179} Ez arra utal, hogy a humát molekulák a montmorillonit filmfelszínén adszorbeálódnak, annak felszíni morfológiáját megváltoztatják. A készülék a felületen található adszorbeált humátréteget tapogatta le. Más Na-humát koncentrációjú kezelések során kapott felületi

letapogatások sikerteleneknek bizonyultak, a szerkezetet összetartó gyenge „kölcsonhatások” következtében a csúcs az adszorbeált réteget „felkaparta”.

4.1.2. Transzportfolyamatok vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel

4.1.2.1. Mérési eredmények és értékelésük

Az elektrokémiai mérések során a néhány mikrométer vastag agyagásvány film és különböző koncentrációjú humát oldat között létrejövő spontán kölcsönhatás során kialakult szerkezeteket vizsgáltam.¹⁰²

Ebben a folyamatban az agyag és humát arányát egyensúlyi folyamatok határozták meg, melyeket a humát molekulák adott szerkezete, molekulamérete, és az agyagásvány-film gél szerkezete, valamint a kezelő oldat összetevői határoztak meg. Így nem tudtam egy határértéken túl kívánt összetételű és szerkezetű agyag-humusz réteget kialakítani.

Tetszőleges összetételű rétegeket csak összekeveréssel tudunk összeállítani.^{97,99} Azonban az agyagásvány és huminsav összekeverésével készített nagyobb humát-tartalmú és viszonylag nagy folyadéktartalmú, pasztaszerű, pépes rétegek vizsgálata már nem volt lehetséges a módosított elektród módszerrel. Ezek a minták modellezhetik a nagy humusztartalmú talajokat.

Ezért az ilyen vékony rétegeket radioabszorpciós technikával vizsgáltam, és a $^{137}\text{Cs}^+$ ion radioaktív izotóp felhasználásával effektív diffúziós együtthatókat határoztam meg.

A homogén és heterogén pórusos közegekben található oldatokban az oldott ionok és molekulák transzportjának leírására és értelmezésére a bevezető részben részletesen említett áramlási, megoszlási, valamint szállítási egyenletek használhatók fel. Pórusos közegben az oldott anyagok mozgása, eloszlás a szorpció által befolyásolt diffúzióval történik.

Vizsgálataimat egy gyakori, a környezetre ártalmas ^{137}Cs izotóp segítségével végeztem. Azon túlmenően, hogy ez az izotóp kiválóan alkalmas transzportfolyamatok vizsgálatára, szorpciós és transzport sajátságainak ismerete gyakorlati szempontból is jelentős.³¹

A ^{137}Cs transzportfolyamatait különböző agyagásványokban és azok nagy móltömegű Na-humát és kis molekulatömegű Na-fulvátal létrehozott keverékeiben végeztem.

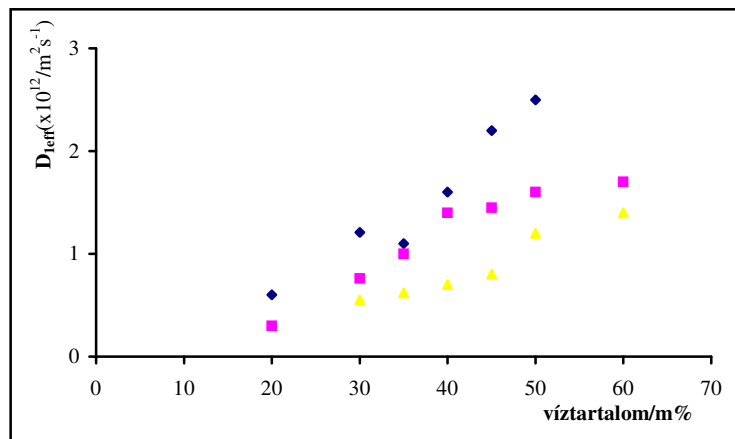
4.1.2.1.1. A ^{137}Cs transzportja Ca-, Na-, és H-bentonitban

E három bentonit típus tartalmazza a legnagyobb arányban három fontos agyagásvány-alapú talaj fő alkotóját, az Ca-, Na-, és H-montmorillonitot.^{7,35,36} A Ca-bentonit a laza, morzsalékos, jó termőtalajok jellemző ásványát, – a Na-bentonit az elszíkesedett, gazdasági értelemben vett rossz, tömött, gyenge víz átteresztőképességű talajok karakterisztikus ásványát tartalmazza. Ugyanakkor itt meg kell jegyezni, hogy a tömött, rossz transzportsajátságú, szigetelő bentonitos talajrétegek előnyösnek mondhatók azon esetekben, melyekben környezetkárosító agyakok talajbani mozgását lassítják, vagy meg akadályozzák

A H-bentonit a kilúgozott, savanyú talajokra jellemző montmorillonitot tartalmazza, amely pl. savas esők hatására keletkezhet.

Ezeket a bentonitokat jó kísérleti objektumnak ítélt meg a három fő talajtípus modellezéséhez.

A három rendszerben mért transzportfolyamatok makropórusokban mért $D_{1\text{eff}}$ adatait a 23. ábrán láthatjuk a mintákhoz adott víztartalom függvényében:



23. ábra. $^{137}\text{Cs}^+$ transzport D_1 (makropórusokra jellemző) értékei a minták víztartalmának függvényében.

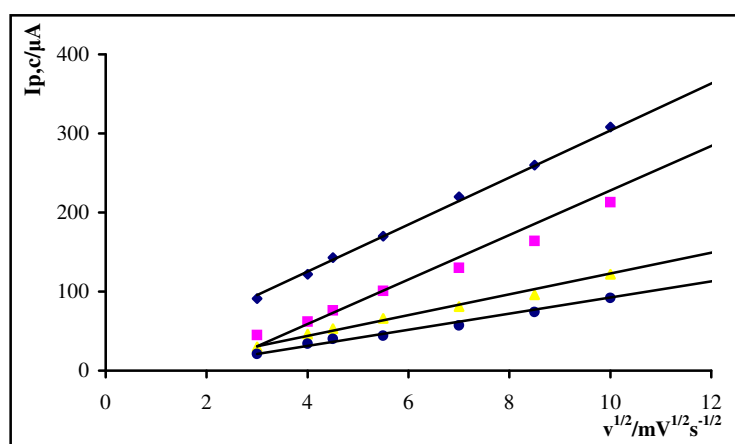
◆◆◆◆: H-bentonit , ■■■■: Na-bentonit , ▲▲▲▲: Ca-bentonit.

Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a makropórusokra jellemző $D_{1\text{eff}}$ értékek a $\text{H} > \text{Na} > \text{Ca}$ -bentonit sorrendjében csökkennek. Ez az eredmény látszólagos ellentmondásban van a montmorillonit rétegek szerkezete és

átjárhatósága közötti ismert összefüggésekkel.^{19,37,130,138,173} Az elektrokémiai mérések során kapott eredmények alapján ugyanis más sorrend állítható fel.¹⁷³ Első közelítésben a két típusú mérési eredmények ellentmondásosnak tűnnek. Azonban ha megvizsgáljuk a transzportfolyamatok mérései során alkalmazott próbarészecskék töltésviszonyait, a Cs^+ ion adszorpcióját az agyagásványokon, s azt, hogy a bentonit egyéb ásványokat is tartalmazhat, akkor ez az ellentmondás feloldható.^{31,130,138}

A semleges p-benzokinon agyagásványfilmekben kapott diffúziós folyamatait ábrázoló függvény (az $I_{p,c}f(v^{1/2})$ szerint a diffúziós sebességek sorrendje a következő volt: $\text{Ca} > \text{H} > \text{Na}$ -montmorillonit.

Ezt láthatjuk 24. ábrán, melyet az elektrokémiai mérésekkel való összehasonlítás kedvéért itt mutatok be:

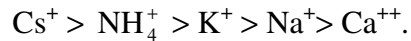


24. ábra. Katódos csúcsáramok értékei a polarizáló feszültség négyzetgyökének függvényében.

◆◆◆: borítatlan Pt elektród; ■■■■: Ca-montmorillonit; ▲▲▲▲ H-montmorillonit, ●●●● Na-montmorillonit borított elektród
 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ p-benzokinon esetén, $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl oldatban
 (Joó hozzájárulásával)¹⁷³

A transzportfolyamat semleges próbamolekula esetén tehát csak a rendszer porozitásával hozható összefüggésbe. Azonban a Cs^+ ion elektromosan töltött és hidratburokkal rendelkező ion. Képes adszorbeálódni és ioncsere folyamatokban részt venni.

Az irodalom alapján a Cs^+ ion megkötődése montmorillonit interlayer régióiban a következő sorba illeszthető:



Ha a montmorillonit rétegeket előzetesen telítik H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} -ionokkal, vagyis H-, K-, Na- és Ca-montmorillonitot állítanak elő, akkor Cs^+ ionok megkötődési sorrendje az így kezelt agyagásványokon az irodalmi adatok alapján $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{H}$ -bentonit lesz. A liotróp sor szabálya alapján így feltételezhetjük, hogy a $\text{Ca} > \text{Na} > \text{H}$ -bentonit a Cs^+ ion számára ez a megfelelő affinitási sor a megkötődésben és ioncsere folyamatokban.^{37-42,130-132}

A transzportegyenleteket két fő részre bonthatjuk fel: az ionok mozgását „elősegítő” (diffúzió és konvekció), és az azokat „hátráltató” (adszorpció és a porozitástól függő, sebességet meghatározó) tagokra. (19-21 egyenlet). A D_{eff} értékek alatt a látszólagos diffúziós folyamatok együtthatóját értjük. Ez a vizsgált anyagnak (izotópnak) a minta egyik pontjából a másikba történő eljutásának bruttó folyamatát jelenti, függetlenül attól, hogy a folyamat hogyan megy végbe. A mérési módszer ugyanis nem ad lehetőséget arra, hogy közvetlenül megállapíthassuk, hogy a mozgás során a részecske a két hely között milyen útvonalon, és milyen tényleges sebességgel halad.^{30,98} Vagyis ha a részecske mozgásának tényleges úthossza, és az adszorpciója csökkennek, a látszólagos diffúziós együttható nő. Ha a megkötődés mértéke, vagy az útvonal tekervényessége, -vagyis tényleges hossza nagy-, abban az esetben a D_{eff} értéke csökken.^{7,10} Mivel a diffúzió alapvetően a vizes fázisban játszódik le, a minta víztartalmának növelése a transzportfolyamat sebességét növeli, ellenkező esetben csökkenti. A D_{eff} értékeket tovább bonthatjuk, azonban kinetikai viselkedésük alapján általában egy gyors, ($D_{1\text{eff}}$) a makropórusokban lejátszódó folyamatokra jellemző együtthatóra, egy lassúbb, ($D_{2\text{eff}}$), a mezopórusokra és mikropórusokra -és egy igen lassú ($D_{3\text{eff}}$), a mikropórusokban, és főként az agyagásvány-lemezek közötti térben lejátszódó transzportfolyamatokat jellemző tagokra bonthatók fel a mért görbék.^{30,98,174}

Méréseim alapján $D_{1\text{eff}}$ értékeinek a keverék víztartalomtól történő függése a Na -és Ca -bentonit esetén közel lineáris, de meredekségük lényegesen, kisebb, mint a cézium iont kevésbé adszorbeáló H- bentonit esetében.¹⁹⁹ Tulajdonképpen a $D_{1\text{eff}}$ értékeket reprezentáló egyenesek közel párhuzamosak, miszerint a transzportfolyamatok hasonló mechanizmussal játszódhatnak le mindkét agyagásványban. Azonban a Ca-bentonitokban mért adatokat reprezentáló egyenes alatta fut Na-bentonitban kapott

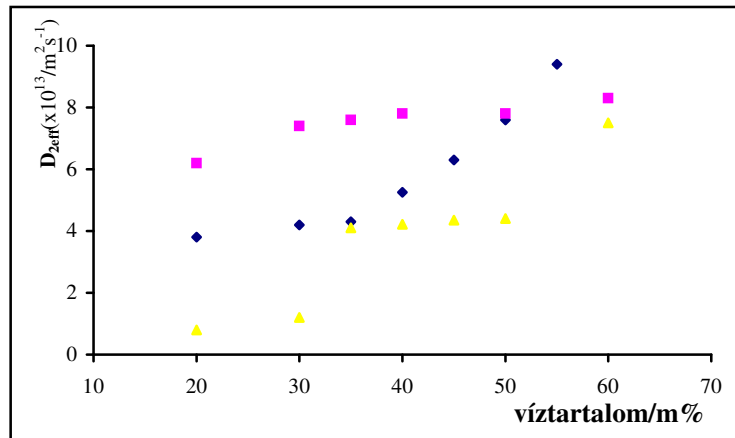
értékeknek. A D_{leff} $f(\text{víztartalom}/\%)$ összefüggés 0-ra extrapolált értékei $\approx 10\%$ víztartalomra esnek, amely a szóban forgó ásványok egyensúlyi nedvességtartalmának felelnek meg. (csak a „légszáraz” mintához általam ismert mennyiségben hozzáadott vízmennyiséget vettem figyelembe, és az általam vizsgált transzportfolyamatokat már lényegesen nem befolyásoló, interlayer és a higroszpópos víztartalmat nem számoltam hozzá).

H-bentonit esetén a D_{leff} értékei azonban nagyobb mértékben függenek a minta víztartalmától. Itt, mivel az adszorpciós folyamattal kevésbé kell számolni, csak a pórusdiffúzió mértéke lesz a transzportfolyamat meghatározó eleme. Az pedig nagyban függ a minta víztartalmától. Mivel egyelőre több mérési adat nem állt rendelkezésemre, így a víztartalom és a D_{leff} közötti összefüggést kétféle módon közelítettem meg. (Természetesen a későbbiekben több mérési pont felvétele esetén az illesztés egyértelművé fog válni.) A pontok kétféle módon köthetők össze. Lineáris megközelítés alapján a $D_{\text{leff}} = 0$ -ra extrapolált értéke $\approx 15\text{-}18\%$ víztartalomhoz tart. Exponenciális illesztés esetén feltételezhető, hogy a víz nem csupán a diffúzió közege a transzportfolyamat során, hanem jelentős szerepe lehet más, pl. az ioncsere folyamatokban is. A víztartalom növekedése csökkentheti az ioncsere által visszatartott iont, így a látszólagos diffúziós együttható növekszik. Ez esetben a redukált víztartalom értékét az exponenciális jellegű görbéhez húzott érintővel becsülhetjük, mely megközelítőleg 25% -ot ad.

Összefoglalva a 23. ábra alapján megállapíthatom: Közepes, 40% víztartalomnál a makropórusos transzportfolyamatokra jellemző, D_{leff} értékeinek sorrendje alapján a vizsgált bentonitokat a következő sorrendbe lehet állítani: H-, Na-, és Ca-bentonit. Ez a sorrend éppen fordítottja az adott bentonitok Cs^+ ion megkötő képességének, amiből arra következtettem, hogy a bentonitokban a pórusokban és hézagokban a Cézium ion mozgást az adszorpciós folyamatok határozzák meg.

Nagy, 50% víztartalom esetén a Cs^+ iont kevésbé megkötő H-bentonitban mért transzportfolyamatok sebességei lényegesen nagyobbak, mint a Cs^+ iont jobban visszatartani képes Ca-, és Na-bentonitban. Vagyis a diffúziós folyamatoknak kedvező víz mennyiségét hiába növeltem meg a két utóbbi bentonitban, az adszorpció miatt a transzportfolyamat nem lett gyorsabb. Ez azt jelenti, hogy a cézium ionok transzportja a bentonitokban elsősorban az agyagásványon bekövetkező adszorpciótól függ, és csak másodsorban befolyásolja azt a minták porozitása.

Feltételeztem, hogy a kisebb pórusokban a transzportfolyamatok sebessége más, mint a makropórusokban. Ezért ugyanezekben a mintákban a $D_{2\text{eff}}$ értékeket is megvizsgáltam ezek eredményeit láthatjuk a 25. ábrán.



25. ábra. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamat $D_{2\text{eff}}$ (mezo- és mikropórusokra jellemző) értékei
 ◆◆◆◆◆: H-bentonit, ■■■■■: Na-bentonit, ▲▲▲▲▲: Ca-bentonit

A 25. ábrán látható, hogy a Cs^+ ion $D_{2\text{eff}}$ értékei kis víztartalom esetén (30%) a három különböző vizsgált mintában a következők: $\text{Na} > \text{H} > \text{Ca}$ -bentonit. Vagyis itt még érvényesül a Ca-montmorillonitokra jellemző Cs^+ ionmegkötő képesség. A transzportfolyamatok sebességét nagy víztartalom, – a kisebb méretű pórusrendszerekben kevésbé határozza meg, mint a makropórusok esetén. Csak a Ca-bentonit esetén közel lineáris az összefüggés a $D_{2\text{eff}}$ értékeinek változása és a víztartalom között. Ennek a jelenségnek az oka a diffúziós transzportfolyamatokat elősegítő, pórusokat kitöltő víz, és a cézium ionok adszorpciójának az aránya. A $D_{2\text{eff}}$ 0-ra redukált értékei $\approx 25\%$ víztartalomra esnek. A Na-bentonit víztartalma 30 % fölött már nem befolyásolja a $D_{2\text{eff}}$ értékeit.

A 25. ábra alapján az általam vizsgált három bentonit típus mezo-, és mikropórusaiban a Cs^+ ion transzportjára összefoglalva a következők jellemzőek, összehasonlítva a makropórusokban lejátszódó transzportfolyamatokkal.

Kis víztartalomnál a három bentonit makropórusaibanban alig különböznek a Cs^+ ion transzportfolyamatainak sebességei, azonban a mezo,-és

mikropórusok esetén éppen a nagy nedvességtartalomnál különböznek a legkevésbé.

Közepes, 40% víztartalom esetén a transzportfolyamatok sebességei alapján a három bentonitot a következő sorrendbe lehet állítani: $\text{Na} > \text{H} > \text{Ca}$ -bentonit. Ebből arra lehet következtetni, hogy a Ca- bentonit a Cs^+ iont a kisebb pórusokban szintén visszatartja.

50% és 60% nedvességtartalomnál Na,-és Ca-bentonitban mérhető transzportfolyamat sebességek közel megegyeznek, sőt a Na-bentonitban a víztartalom növekedésének ellenére a transzportfolyamat sebessége csökken.

4.1.2.1.2. Transzportfolyamatok agyag-humusz keverékekben

A ^{137}Cs adszorpcióját az agyagásványokon az ásványhoz kötött szerves anyagok nagymértékben megváltoztatják.^{31,132,134} Elsősorban a szemcsék felületének burkolásával, s kis molekulaméret esetén az interlayer régióba történő beépüléssel csökkentik a Cs^+ ion szorpcióját az agyagásványok felületén és a TOT rétegek között.^{132,134}

Már korábban megállapították, hogy a humuszanyagok a Cs^+ ion agyagásványokon bekövetkező adszorpcióját gátló hatása nem nő lineárisan a humát-agyagásvány arányával. A Na-montmorilloniton megközelítőleg 2 gdm^{-3} fulvósav-tartalomnál a Cs^+ ion nagyobb mértékben adszorbeálódik, mint akkor, amikor a fulvósav koncentráció 200 gdm^{-3} . Hasonlóan viselkedik a Ca-montmorillonit is. Azonban ezzel a jelenséggel K-montmorillonit esetén nem találkozunk.

Ezen túlmenően a humuszanyagok az agyagásványok eredeti szerkezetét is megváltoztatják. A szerkezet és a szorpciós tulajdonságok megváltozásai együttesen határozzák meg a ^{137}Cs effektív diffúziós együtthatóját a keverékekben.

A három alaptípusú bentonit esetén megvizsgáltam a kis móltömegű Na-fulvát, - valamint a nagy móltömegű Na-humát hatását a $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportjának sebességeire a különböző agyagásványokban.

A mintákat az adott agyagásvány - humuszanyag összekeverésével állítottam elő. A minták víztartalma minden mérés során 40 % volt. Ez bizonyult annak a víztartalom értéknek, amelynél a Cs^+ ion transzportfolyamatainak sebességei jól elkülöníthetők egymástól a humusz mentes három bentonit típusban. Talán ezzel összefüggésbe hozható az a gyakorlati tapasztalat, hogy mind három bentonit minta jól kezelhető volt ennél a nedvességtartalomnál. A Na-bentonit még nem gélesedett el, s a

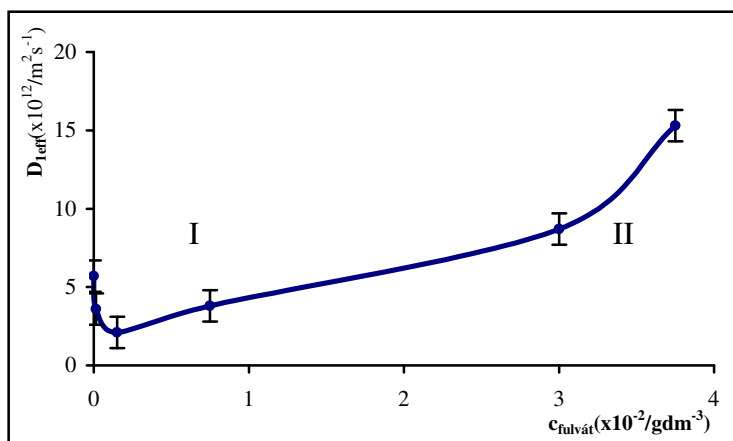
Ca-bentonit pedig már egy jól kenhető péppé állt össze a hozzáadott víz hatására. Így össze tudtam hasonlítani ezekben a mintákban mért adatokat.

Ezekben a rendszerekben $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékeket határoztam meg.

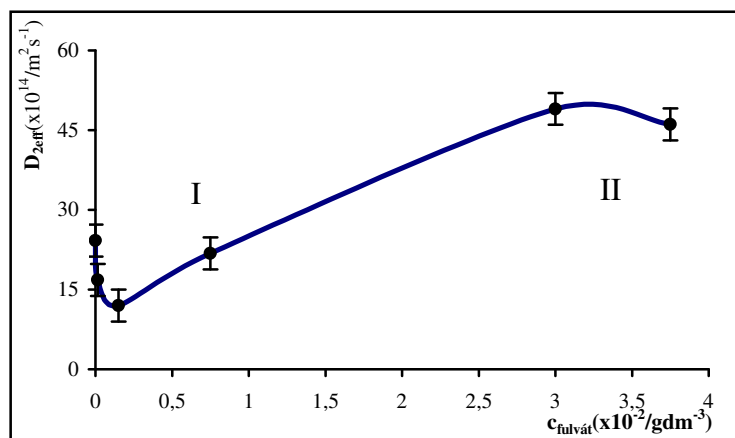
4.1.2.1.2.1. H-bentonit rendszerek:

A.) H-bentonit – Na-fulvát keverékben végzett mérések.

A H-bentonitot fulvósav Na-sójjával kevertem össze. Az így előállított rendszerben meghatároztam a $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékeket. A mérési eredményeket a 26/a és 26/b. ábrán láthatjuk:



26./a ábra. A $^{137}\text{Cs}^+$ transzportfolyamatának $D_{1\text{eff}}$ értékei
H-bentonit rendszerben különböző Na-fulvát tartalomnál.



26./b ábra. A $^{137}\text{Cs}^+$ transzportfolyamatának D_{eff} értékei
H-.bentonit rendszerben különböző Na-fulvát tartalomnál

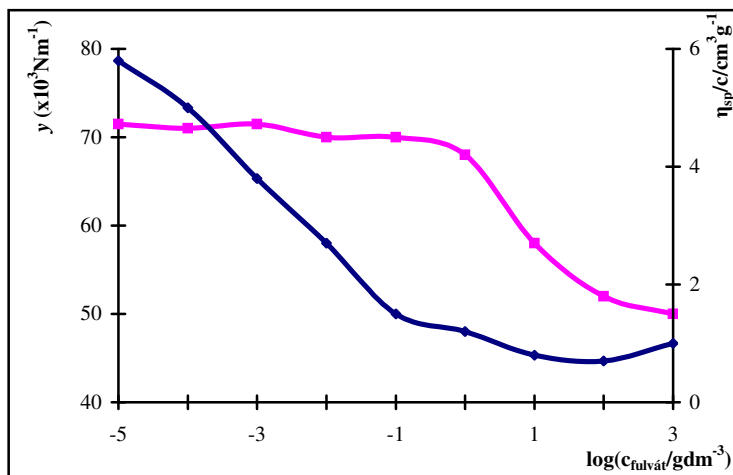
A két diagrammon a görbéket célszerűen két jellemző szakaszra bontva szemlélhetjük. Az első szakasz (I.) a 300 gdm^{-3} fulvát tartalomig eső rész, majd az azt követő nagy fulváltartalmú (II). szakasz.

Az (I.) szakasz jellemzői: ez lehet analóg a jó humuszellátottságú talajokkal.

Mind a D_{leff} és D_{2eff} értékei csökkennek $\sim 15 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációig, vagyis csökken a transzportfolyamat sebessége mind a makropórusos járatokban, mind a mezo- ill. mikropórusokban. A csökkenés okai a következők lehetnek.

A szerves molekulák eltömik a pórusok járatait, illetve beburkolják az agyagszemcsék felületét, elzárva ezzel a külső és belső adszorpciós helyeket a diffundáló ion elől.^{83,132,165,167} Valószínű, hogy két folyamat arányából adódóan csökken a transzport sebessége – a szabad pórusokban történő transzportfolyamatok gátlódnak – ugyanakkor az adszorpció is elegendően nagyméretű még, hiszen a humusz adszorpciót gátló hatása még nem érvényesül ebben a koncentrációban. Ez a minimumpont megfeleltethető a fulvósav oldatok $\gamma f(c)$ függvényén azon fulvósav koncentráció értéknek, melynél a kis móltömegű humuszanyag felületi feszültség csökkentő hatása is megmutatkozik. A $\eta c/c f(c)$ függvényt vizsgálva, görbe minimumpontjának szintén megfeleltethető ez a koncentráció érték. Ez azt jelenti, hogy a molekuláris asszociáció, és a szferoid molekulák megjelenése ebben a koncentráció tartományban

megkezdődik hasonlóan, mint a Na-humát esetén. A fenti függvényeket láthatjuk a 27. ábrán.



27. ábra. Na-fulvát $\eta c/c$ és γ értékei a koncentráció logaritmusának függvényében, ♦♦♦♦♦ : $\eta c/c$; ■■■■■ : γ .

Mivel az összekeverést megelőzően már az oldatban bekövetkeznek a humusz asszociációs-aggregációs folyamatai, ezért az elektrokémiai méréseknél ismertetett, oldatbeli, hasonló mechanizmusok során a kialakuló egyre nagyobb molekulák szerkezete határozza meg az agyagásványkeverékben is a transzportot.^{55,58,59}

Tehát a transzportfolyamat sebességének csökkenését alapvetően két tényező okozhatja:

- A pórusdiffúzió számára alkalmas helyeket a hidratált fulvósav molekulák vagy azok aggregátumai kitöltik,⁹⁰
- A kis fulvósavkoncentráció esetén a $^{137}\text{Cs}^+$ ionok jobban adszorbeálódnak az agyagásványokhoz gátolva.¹³⁴

Ezen minimumpont után a transzportfolyamatok sebességei növekedni kezdenek, az első „telítési” érték eléréséig. Valószínű, hogy ebben a koncentráció tartományban a szabad pórusokat már a kialakult nagyobb asszociátumok, vagy szferokolloidok töltik ki, s ezek burkolják be az agyagszemcsék külső felületét is. Így a Cs^+ ion már nem tud a montmorillonithoz kötődni, ugyanakkor a pórusokat kitöltő szerves molekulák pedig egyre jobban kedveznek a diffúciónak.^{90,134} Az egyre nagyobb arányban jelenlevő humusz komponens eltávolítja egymástól az

ásványi szemcséket, ezáltal a porozitás mértéke az agyagfrakcióra nézve egyre csökken.

A (II.) szakasz: Analóg lehet az igen nagy humusztartalmú talajokkal.

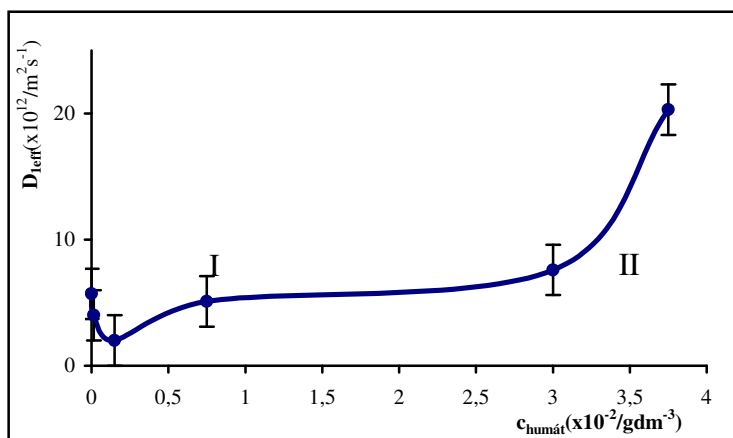
$c = 300 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációt túllépve a D_{eff} értékek ugrásszerűen megnőnek a makro- és mezopórusokban is. Azonban makropórusokról itt már nem igen beszélhetünk a létrejövő, a kiindulási keverékarányhoz képest „fordított” rendszer, a most már humusz-agyagkomplexum létrejötte miatt. Vagyis lényegében inkább a humuszgélbe ágyazódott egymástól eltávolodott ásványi szemcsék alkotják a minta alapvető szerkezetét.

Ennek az arálynak a kitüntetett szerepe nemcsak a görbék menete alapján szembe tűnő. A minta készítése során annak fizikai tulajdonságaiban is ugrásszerű változások tapasztalhatók. A keverék plaszticitása hirtelen megnövekedik, és megváltozik duzzadásképesége is. Ez minden bizonnyal a komponensek arányából adódó, belső szerkezeti változásokra vezethető vissza. Ezek során a fulvósav és annak magasabb fokú asszociátumai és az agyagásványok közötti kölcsönhatásokban következnek be ugrásszerű minőségi változások.^{95,96}

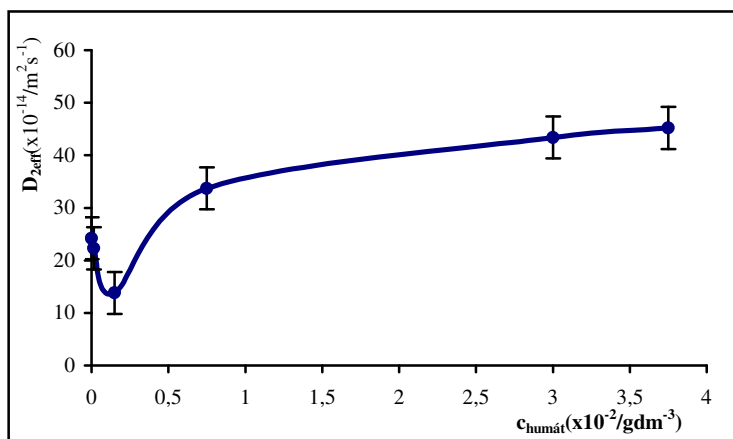
Ebben a szakaszban a transzportfolyamatot egyre inkább a fulvósav mennyisége határozza meg, s egyre függetlenebbé válik a ^{137}Cs mozgása az egyébként is egyre kisebb arányban található bentonittól. Definíciószerűen itt már megszűnik a H-bentonit porozitása.^{35,36,97,99,182,197,198,199} A D_{eff} értékei mindkét esetben a bentonit-mentes, Na-fulvát 40 % vizet tartalmazó pasztájában mérhető $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékeihez tartanak. Ez azt igazolja, hogy a nagy fulvósav arány esetén a transzportfolyamat a szerves frakció által alkotott liogélben bonyolódik le.

B.) H-bentonit – Na-humát keverékben lejátszódó transzportfolyamatok mérésének eredményei

H-bentonit – Na-humát keverékben lejátszódó transzportfolyamat mérési eredményeit 28./a és 28./b ábrán foglaltam össze:



28./a. ábra $A^{137}\text{Cs}^+$ transzportfolyamatának $D_{1\text{eff}}$ értékei
H-bentonit / Na-humát rendszerben



28./b. ábra $A^{137}\text{Cs}^+$ transzportfolyamatának $D_{2\text{eff}}$ értékei
H-bentonit / Na-humát rendszerben.

A transzportfolyamatokat jellemző D_{eff} értékek változása meglepő módon a nagy molekulatömegű Na-humát esetén hasonlóképpen változik, mint a kis móltömegű Na-fulvát alkalmazásakor. A görbék hasonló lefutását a humátmolekulák asszociációs-aggregációs keletkezésének elméletével értelmezhetjük.^{7,55,58,59} A görbéket ebben az esetben két fő, jellegzetes szakaszra bonthatjuk.

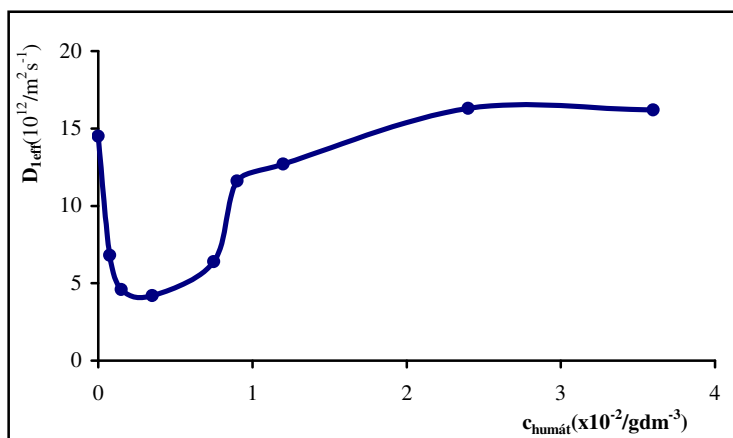
Tegyük fel, hogy a kis molekulatömegű fulvósavak asszociációjával létre jönnek a nagy móltömegű humát molekulák. Ebben az esetben a $D_{1\text{eff}}$ értékek kialakulását az első (I.), 300 gdm^{-3} koncentrációig tartó szakaszban a következőképpen értelmezhetjük.

A humáttartalom növelésével ($2 \text{ gdm}^{-3} - 15 \text{ gdm}^{-3}$) a $D_{1\text{eff}}$ értékek csökkennek, majd ezt követően egy telítési jellegű görbének megfelelően növekednek a 250 gdm^{-3} humát tartalomig. A $D_{1\text{eff}}$ értékek kezdeti csökkenése összhangban van a nagy humát tartalmú montmorillonitfilmekben mért katódos csúcsáramok 2. minimum helyének értékével (11. ábra). Vagyis nemcsak a radioabszorpciós mérések szerint is csökken a film permeabilitása annak következtében, hogy a nagyméretű aggregátumok kitöltik a részecskék közötti teret, a makropórusokat, akadályozva ezzel a $^{137}\text{Cs}^+$ ionok mozgását a rétegben. A felületfeszültség-, és viszkozitás mérés alapján kapott adatok szerint ugyanis (12. 13. 27. ábra) ebben a koncentráció tartományban ($c > \text{CAC}$) a humát főképpen aggregálódott merev, töltetlen asszociációs polimerek, szferokolloid részecskék formájában van jelen. ($c > 1,5 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$) A humát mennyiségét tovább növelve a humát-asszociátumok képződése miatt a makropórusokat egyre inkább nagy folyadék tartalmú liogél tölti ki ($c \geq 2,5 \times 10^1 \text{ moldm}^{-3}$), amiben a diffúzió szinte „akadálytalan” s a $D_{1\text{eff}}$ értékei egy határértéket érnek el. Ugyanakkor a montmorillonitban a komplexképződés miatt az összetapadt rétegek szétválnak, a párhuzamos rétegszerkezet megbomlik, amelyet röntgendiffrakciós mérések is mutatnak.^{88,181} Vagyis ebben az esetben is a humát válik meghatározóvá a transzportfolyamatban. Hasonló jelenségek játszódnak le a kisebb pórusokban, melyeket a $D_{2\text{eff}}$ értékei mutatnak.

A $c = 300 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációt túllépve (II.szakasz) a $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékei itt is ugrásszerűen megnőnek, s a tiszta Na-humát gélben mérhető $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékeit közelítik meg. Azaz ebben az esetben is a transzportfolyamatot a humát liogélban történő ionmozgás határozza meg. A nagyobb szemcsék közötti tér és a kisebb járatok egymástól eltávolodnak, és a rendszer klasszikus értelmében vett porozitása az agyagásványra nézve már itt is megszűnik s a rendszert egyre nagyobb mértékben a humuszgél tölti ki. Így az lesz a transzportfolyamatot meghatározó közeg.

Hogy az ún. I. szakaszban történő minimumérték kialakulásáról pontosan meggyőződhessek, több humusz koncentrációnál elvégeztem a mérést a 0 – és 300 gdm^{-3} humusz tartományban egy másik H-bentonit esetén is.

Ezen mérések eredményei láthatók a 28/c ábrán.



28./c ábra. A H-bentonit/Na-humát keverékben végzett mérések D_{eff} értékei

Az ábra alapján megállapítható, hogy a transzportfolyamatok a $\approx 15 \text{ g dm}^{-3}$ koncentrációjú Na-humát esetén szintén lecsökkennek, mind az ennél kisebb, mind az ennél nagyobb humuszkoncentrációhoz képest.

A II. szakasz „végét” jelentő, 0% agyagásványt tartalmazó állapotban is meghatároztam a Na-fulvát-, és a Na-humát 40% víztartalmú liogélekben a D_{1eff} és D_{2eff} értékeit. A II. szakaszban a mért D_{eff} értékek azagyagásvány nélküli humuszanyagokban mért értéket közelítik meg.

Ezeket az értékeket összevethetjük a „tisza” agyagásványokban mért látszólagos diffúziós együttthatók értékeivel, melyet a 2. táblázatban foglaltam össze.

Közeg	$10^{12} \times D_{\text{1eff}}$	$10^{14} \times D_{\text{2eff}}$
Na-fulvát (40% víz)	18	90
Na-humát (40% víz)	32	79
H-bentonit	6	24
Na-bentonit (40% víz)	3	30
Ca-bentonit	7	27
Víz	$D_0 = 1.5 \times 10^{-9} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	
(2%) zselatin 88% víz	$D_{\text{eff}} = 1.9 \times 10^{-9} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	

2. táblázat. A ^{137}Cs ion transzportfolyamatainak sebessége különböző közegekben.

Az ábra alapján látható, hogy a ^{137}Cs ion diffúziós sebességét a porózus, illetve gél-fázis jelentősen lelassítja a vízben mérhető értékhez képest. Ez a rendszerek porozitásától és adszorpciós sajátságától függ.

4.1.2.1.2.1.1. A humuszanyagok és a H-bentonit kölcsönhatásának vizsgálatai

A., A Na-fulvát és Na- humát hatása a H-bentonit szuszpenzió viszkozitására

A transzportfolyamatok mérése során kapott eredményeim alapján azt feltételeztem, hogy gélekben, pépes anyagokban vagy tömény szuszpenziókban, a humuszanyagok az agyagásványokhoz kapcsolódva, - a humusz arányától függően, - többféle struktúrát hozhatnak létre. Az ilyen kolloid rendszerekben a „kölcsönhatások” módja és mértéke a legtöbb esetben a rendszerek makroszkópikus sajátságaiban is megnyilvánul, és azok a kolloidkémia vizsgáló módszereivel mérhetők.^{37,96,97} A transzportfolyamatok esetünkben egy polidiszperz, porodin halmazban vagy gélben zajlanak le. Ilyennek tekinthetjük a H,-Na,- és Ca-bentonitos keverékeket, de bizonyos értelemben, megszorításokkal az elektrokémiai vizsgálatoknál tanulmányozott H-montmorillonit filmet is. A vizsgált rendszerek szerkezeti hatására visszavezethetően, a transzportfolyamatokban jelentkező anomális viselkedések magyarázatai ebben a megközelítésben a következők lehetnek:

A humuszanyagok a heterodiszperz, inkoherens ásványi struktúrákat már kis koncentrációban is összekötik a keverékben. Ekkor az ásványi komponensek még közel vannak egymáshoz. Ekkor szerves anyagok relatív kis mennyisége is képes kitölteni közöttük levő szűk teret. Ezáltal lecsökken a porozitás „mértéke” a rendszerben. Ebből következően a pórusokban a transzportfolyamatok is lelassulnak, - csökken a D_{eff} értéke. A póruskitöltő hatáson túl, a szerves komponensek hidat képezhetnek az agyagásvány szemcsék között, s csökkenthetik az azok között lévő távolságokat. A szabad pórusok össztérfogata tehát ezen a módon is kevesebb lehet, mely szintén kihat a transzportfolyamatok látszólagos sebességére.^{50,182} Kis humuszanyag koncentrációnál tehát a rendszeren belül a kölcsönhatások mértéke megnő.^{96,97}

A szerves komponensek arányát növelve az agyag-humusz rendszerben, a humusz az ásványi szemcséket egymástól először részlegesen, majd teljesen eltávolítja egymástól. Ebben az esetben a transzportfolyamatok a porozitás mértékének növekedéséből adódóan gyorsulnak, a D_{eff} értékei növekednek.

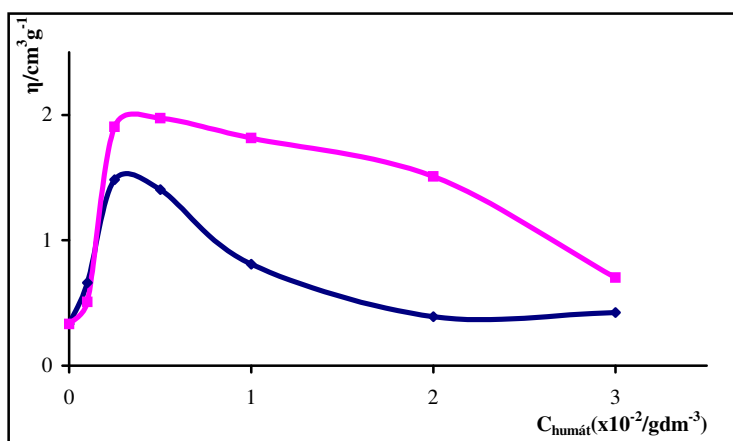
Buzágh nyomán a porodin, polidiszperz rendszerben lejátszódó dezaggregációs folyamatok analógiájára az első lépés parciális diszpergálásnak, míg a második totális diszpergálásnak tekinthető. A diszpergálás eredményeképpen az ásványi szemcsék közötti kölcsönhatások lecsökkennek, majd megszűnnek.^{50,182}

A diszperz rendszerek elemei között fellépő kölcsönhatások vizsgálatára egyik legjobb mérési eljárás a viszkozitás mérése.

Ezért megmértem a H-bentonit szuszpenzió viszkozitását a hozzáadott Na-humát és Na-fulvát különböző koncentrációinál. A jobb összehasonlíthatóság miatt azok megegyeztek a radioabszorpciós mérések során alkalmazott koncentráció értékekkel, de a viszkozitás mérés kivitelezhetősége miatt, valamennyi minta víztartalmát meg kellett növelnem 40%-ról 60%-ra

A mérési adataim sok tekintetben megegyeztek az irodalomban már korábban, más szerzők által, más körülmények között végrehajtott, (pl. híg szuszpenziókban) hasonló kísérletek eredményeivel.

A szerzők ugyancsak azokra a következtetésekre jutottak, hogy a kis szervesanyag/ásvány aránynál a viszkozitás értéke lényegesen nagyobb, (maximum értéket mutat), mint akkor, ha csak a tiszta agyagásványt vizsgáljuk, vagy akkor, ha a humusz aránya szuszpenzióban nagy.^{96,97} Ennek eredményeit mutatom be a 29. ábrán.



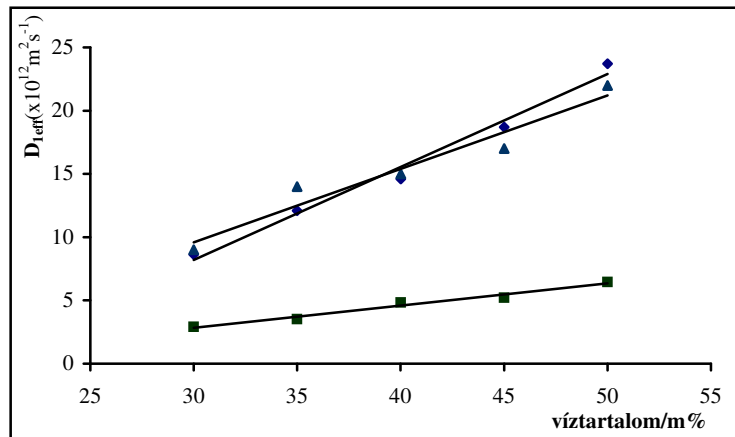
29.ábra. A ♦♦♦♦♦: Na-fulvát, ■■■■■■: Na-humát koncentrációinak hatása H-bentonit keverékekben a viszkozításra 60% víztartalom mellett

A méréseim eredményei jó összhangban állnak a különböző agyagászvány/humuszanyag keverékekben kapott radioizotópos méréseim eredményeivel. Ugyanis a viszkozitás görbék maximum értékei jól megfelelnek a radioizotópos módszerrel vizsgált transzportfolyamatok D_{eff} minimum értékeinek. Ez azt jelenti, hogy abban az esetben, amikor a transzportfolyamat sebessége kicsi, – a viszkozitás értéke nagy, akkor az agyagászvány szemcséket a humuszjellegű anyagok jól összetapasztják. Az összetapadt ásványi anyagok miatt a rendszer belső súrlódása megnövekedik, miközben a szemcsék közötti teret a különböző méretű és alakú szerves polielektrolitok töltik ki. Ezzel gátolják a $^{137}\text{Cs}^+$ ion oldatbeli diffúzióját a keverékben.

B., A víztartalom hatása a H-bentonit, Na-humát keverékben a $^{137}\text{Cs}^+$ transzportjára

A transzportfolyamatok a porózus rendszerekben egyrészt a pórusokat kitöltő, „szabad” vízfázisban, másrészt a szemcsék felületéhez kolloidálisan kötött vízben zajlanak le. A humuszrészecskék megkötődésének módjáról úgy is meggyőződhetünk, hogy különböző humuszarányoknál a víztartalom függvényében meghatározzuk a transzportfolyamatokat jellemző D_{eff} értékeket. Az előzőekben tárgyalt, viszkozitási és transzportfolyamatok közötti összefüggés alapján különösen indokolt tanulmányozni D_{eff} értékeinek függését a minta víztartalmától. Ennek alapján más módon is fontos információt szerezhethetünk a makropórusok szerkezetéről, s az agyag-humusz komplexum kialakulásáról.

Meghatároztam a D_{eff} értékeket humuszt nem tartalmazó-bentonit rétegekben, és $c = 15 \text{ gdm}^{-3}$, valamint $c = 300 \text{ gdm}^{-3}$ humusztartalmú rétegekben. A $c = 15 \text{ gdm}^{-3}$ humusztartalom megfelel annak a koncentráció értéknek, amelynél a D_{eff} értékek a legkisebbek és a $c = 300 \text{ gdm}^{-3}$, amelynél a D_{eff} értékek első „telítési szakasza” a legnagyobb értékű. Tulajdonképpen ez az a koncentráció határ, amikor a keverék jellege alapvetően megváltozik, a rendszer „átfordul” és porózitása kezd megszűnni. (28./a ábra) A méréseim eredményeit a 30. ábrán mutatom be.



30. ábra. A $^{137}\text{Cs}^+$ ionok transzportjának D_{eff} értékei a
 ◆◆◆◆◆: kezeletlen H-bentonitban,
 ■■■■■: 15 gdm⁻³ Na-humáttartalmú H-bentonitban,
 ▲▲▲▲▲: 300 gdm⁻³ Na-humáttartalmú H-bentonitban,
 különböző víztartalom mellett

A fenti ábra alapján megállapítható, hogy a H-bentonitban a transzportfolyamatok sebessége lineárisan változik a víztartalom növekedésével. 30% víztartalom alatt a minta porhanyós, így nem lehet belőle reprodukálható mérésre alkalmas mintát készíteni. A víztartalom extrapolációja alapján meghatározható az az elméleti nedvességtartalom, kb 15%, ahol a benne lezajló transzportfolyamatot reprezentáló D_{eff} értékei a 0-t közelítik meg. Az egyre nagyobb víztartalom kedvez a makropórusos transzportfolyamatoknak, tehát ebben az esetben azok feltehetően a szemcsék közötti vízben bonyolódnak le.

Ott, ahol a transzportfolyamatok látszólagos diffúziós együtthatója kicsi, a $c = 15 \text{ gdm}^{-3}$ humát koncentrációnál, a víztartalom alig befolyásolja a makropórusos transzportot. A humusz jelen esetben akadályozza a pórusok közötti „szabad” és a szemcsék felületén található, felületi vízben történő transzportfolyamatokat. Ennek az egyik oka az lehet, hogy a humusz elvonja a vizet diffúziós folyamatok „elől”, és a víz humuszhoz kolloidálisan kötött vízként található. A másik lehetséges magyarázat az, hogy a pórusokat összekötő kapilláris rendszer a szemcséket összekötő és burkoló, hidratálódott humuszmolekulák vagy aggregátumok által eltömődik. Így a kapilláris víz folytonossága megszűnik a pórusrendszerben, gátolva ezzel a transzportfolyamatot. A $D_{\text{eff}} = 0$ -ra redukált víztartalom értékei megegyeznek a kezeletlen H-bentonit esetén meghatározott értékkel.

Ez azt valószínűsíti, hogy a transzportfolyamatok e két esetben hasonló módon zajlanak le, csak nagyságukban térnek el egymástól.

Nagy humátkoncentrációnál a transzportfolyamatok sebességei a víztartalom változására érzékenyen reagálnak. Azonban már az összetétel különbség alapján is várható, hogy a transzportfolyamatok mechanizmusa minden valószínűség szerint eltér a két rendszerben.

Ha a 300 gdm^{-3} humusztartalomnál mért D_{leff} értékeket ábrázoló pontokat egy egyenessel összekötjük, annak a $D_{\text{leff}} = 0$ -ra extrapolált értékei nem oda futnak, mint a másik két esetben, már sokkal kisebb víztartalomnál éri el az x tengelyt. Ebből arra lehet következtetni, hogy a transzportfolyamatok lezajlását ilyen mintaösszetétel esetén a humusz liogél határozza meg. Ezt az a tény is megerősíti, hogy a nagy humusztartalomnál az ásványi szemcsék teljesen eltávolodnak egymástól, tehát a bentonit eredeti porozitása valójában már nem is létezik, inkább a humusz liogélben eloszlott ásványi szemcsék jellemzik a rendszert.

Fontos lehet a talajok szerkezetének kialakulásában, a talajok tápanyaggazdálkodásában, vagy környezetvédelmi problémák elemzése esetén, hogy egy adott talajösszetétel mellett a talajban lezajló transzportfolyamatok mennyire érzékenyek a talajt ért hatásokra, így pl.: a nedvességtartalom változására. Ezek az eredmények egy nukleáris környezetszennyezés esetén különösen fontosak lehetnek, mivel a transzportfolyamatokra vonatkozó itt tett megállapításaim elsősorban az általam használt $^{137}\text{Cs}^+$ ionra vonatkoznak.

4.1.2.1.2.2. Transzportfolyamatok Na-bentonit rendszerekben

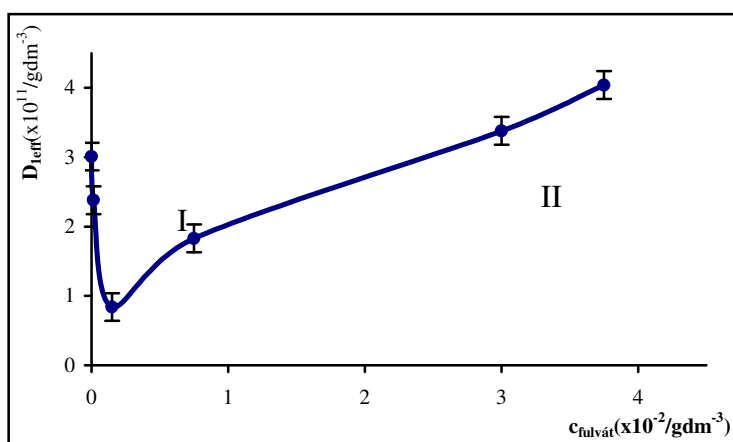
Összehasonlítva a H-bentonit rendszerrel, a Na-bentonit esetén a Na^+ tartalmú fulvát és humát esetén $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ ioncsere folyamatok nem lépnek fel.

Mindemellett maga a Na-bentonit 40% víztartalom mellett már jól gélesedik, - szemben a Ca- és H-bentonitokkal. Így a szerves anyaggal össze nem kevert Na-bentonitnál is megjelenik a géldiffúzió. Ebből adódóan a $D_{\text{eff}}\text{-}C_{\text{humát}}$ görbéken nem található a 300 gdm^{-3} humátkoncentrációnál a töréspont, annak ellenére, hogy az agyag/humusz arány itt is átlépi a „kritikus” 300 gdm^{-3} értéket.

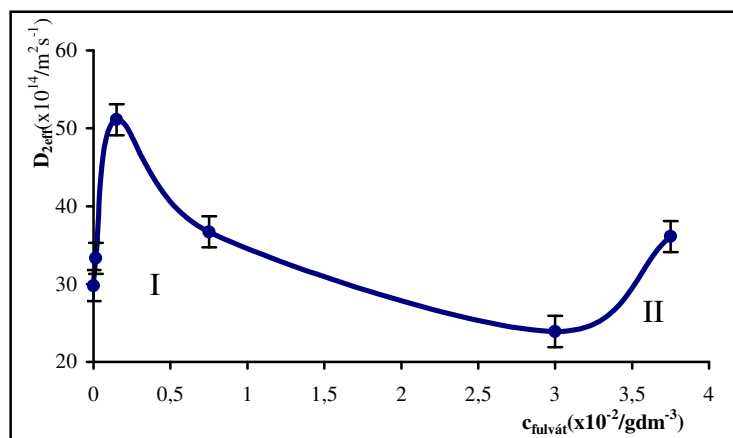
A., *Transzportfolyamatok Na-bentonit – Na-fulvát rendszerben*

A $D_{1\text{eff}}$ értékeket és a $D_{2\text{eff}}$ értékeket ábrázolva azt tapasztaltam, hogy míg a H- és a következőkben ismertetendő Ca-bentonit esetén a $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékek - más léptékrendszerben, - de közel párhuzamosan futottak a Na-bentonit esetében a folyamat I. szakaszában, (300 gdm^{-3} szerves anyag tartalomig) a Na- bentonit esetén ellentétes menetűek. Ugyanakkor 300 gdm^{-3} fulvósavkoncentrációnál nem található töréspont a $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékeiben.

A töréspontok hiányának nagy valószínűséggel az az oka, hogy a Na-bentonit 40 % víztartalomnál már szervetlen liogél szerkezetű. Ezt a gél szerkezet jelleget a Na-fulvát tovább erősíti, majd az ásványi gél a fulvát mennyiségének növelésével folyamatosan szerves liogélbe fordul át. Ezt mutatom be a 31/a. és 31/b ábrán.



31./a ábra. A ^{137}Cs -ion makropórusra jellemző $D_{1\text{eff}}$ értékei a Na-bentonit – Na-fulvát különböző arányú keverékeiben



31./b ábra. A ^{137}Cs -transzport mikro- és mezopórusokra jellemző D_{eff} értékei Na-bentonit – Na-fulvát különböző arányai keverékeiben

Az ábrákon jól látható, hogy a Na-bentonit esetén a diffúziós együttható-koncentráció görbék menete lényegesen eltér a H-bentonitnál kapott értékektől. A Na-bentonit esetén az is megfigyelhető, hogy a D_{leff} értékei megközelítően 10x-e a többi két bentonit rendszerben mért értéknek, ami a Na-bentonit gélstruktúrájára vezethető vissza.

A D_{leff} értékek közül a legkisebb a 15 gdm^{-3} Na-fulvát koncentrációnál található, míg ugyanennél a koncentráció értéknél a D_{2eff} értékek helyi maximumot mutatnak. A D_{leff} esetén a függvény menete a rendszer fulvósav tartalmával közel lineárisan nő, a kritikus $\approx 300 \text{ gdm}^{-3}$ szervesanyag tartalom nem okoz a görbe menetében törést. Majd a görbe folyamatosan a 750 gdm^{-3} Na-fulvát tartalomnál telítésbe fut. Ez a maximális érték ebben a rendszerben is megegyezik a tisztán csak szerves komponenst tartalmazó liogélben mérhető látszólagos diffúziós együttható értékkel.

A 15 gdm^{-3} értéknél bekövetkező minimum oka a D_{2eff} értékeiben a következőképpen értelmezhető: A Na-bentonit gélben a fulvósav molekulák növekvő, – de még kis mennyiségének a pórustömítő sajátsága kerül előtérbe. A transzportfolyamat azon részfolyamata, mely a szemcsék burkolásával, – az adszorpciós helyek számának csökkenésével függ össze, – még nem érvényesül. Azonban a fulvósav koncentrációjának további növekedésével az agyagásványszemcsék felülete a fulvósav-asszociátumok révén burkolódik, s a rendszer retenciós sajátsága lecsökken, s erre szuperponálódik a gél rendszerben történő transzportfolyamatok hatása.

A $D_{2\text{eff}}$ értékek az előbbiekkal ellentétes viselkedése nem a rendszer gélesedő állapotának, hanem inkább a finomabb pórusok, szemcsék hatásának köszönhető. Ez esetben a 300 gdm^{-3} fulvát tartalom a $D_{2\text{eff}}$ görbét ez esetben is két részre választja. Az I. szakaszban, a kis koncentrációtartományban, a növekvő koncentráció függvényében a $D_{2\text{eff}}$ értékei növekednek, majd a 15 gdm^{-3} koncentrációt elérve átmenetileg csökkenést mutatnak. A $D_{2\text{eff}}$ értékek átmeneti növekedése minden valószínűség szerint arra vezethető vissza, hogy a szemcsék közötti transzportfolyamatot a fulvósav a szemcsék burkolása és összekapcsolása révén szabályozza.

A ^{137}Cs adszorpciós folyamatainak gátlása a látszólagos diffúziós együtthatót növeli. A fulvósav arányának további növelése azonban az agyaggal finom struktúráinak, a fulvósav micellák általi eltömítő hatásaira bekövetkező $D_{2\text{eff}}$ értékek csökkenését eredményezi. 300 gdm^{-3} fölött azonban az agyag szemcsék annyira eltávolodnak egymástól, – hogy a transzportot ez esetben szintén nem az agyagásvány szerkezete, hanem az egyre nagyobb mennyiségű, és nagyobb asszociációs fokú fulvósav-molekulák határozzák meg.

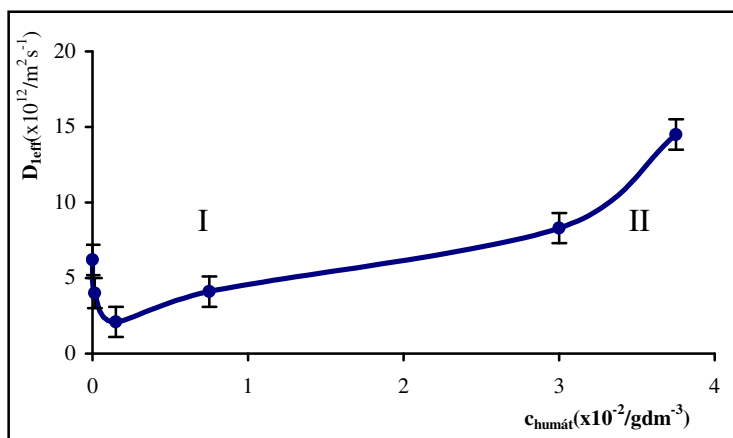
A $D_{2\text{eff}} f(C_{\text{fulvósav}})$ görbe ez esetben is a 100 %-os fulvósavat tartalmazó $D_{2\text{eff}} = 50 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ értékhez tart.

B., $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportja Na-bentonit – Na-humát rendszerben

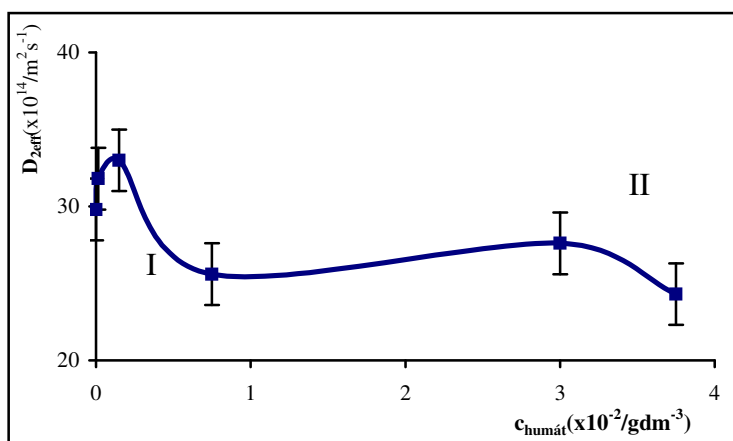
A $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamataiban a nagy molekulatömegű Na-humát a vártak megfelelően, minden tekintetben a kismóltömegű Na-fulváthoz hasonlóan viselkedett a Na-bentonittal történt összekeverés után.

A $D_{1\text{eff}}$ értékek szintén csökkenő tendenciát mutattak $c = 15 \text{ gdm}^{-3}$ humát koncentrációig, ahol átmeneti minimum értéket értek el. A látszólagos diffúziós együtthatók értékei ezt követően ismét monoton növekedni kezdtek, míg nem érték a „tisztá” Na-humátban lezajló $D_{1\text{eff}}$ határértékének megfelelő tethető értéket a $c = 750 \text{ gdm}^{-3}$ humát koncentrációnál.

A $D_{2\text{eff}}$ értékei a 15 gdm^{-3} Na-humát-tartalomig szintén meredek növekedést mutattak, majd azt követően 300 gdm^{-3} Na-humát koncentráció értékig ismét lecsökkentek. Ezt nevezhetjük a görbe I. szakaszának. A minimum hely után a $D_{2\text{eff}}$ értékek pedig a folyamat II. szakaszát mutatják, hol az ásványi részecskéktől független, Na-humát liogélre jellemző transzportfolyamat a jellemző. Ezt láthatjuk a 32./a és 32./b ábrákon.



32./a ábra. $^{137}\text{Cs}^+$ ion makropórusos transzportfolyamatai jellemző D_{eff} értékeinek változása a Na-humát koncentráció hatására Na-bentonitban



32./b ábra. ^{137}Cs ion „mezopórus” $D_{2\text{eff}}$ értékei változása Na-humátkoncentráció hatására Na-bentonitban

A két különböző típusú humuszanyag viselkedésének nagyfokú hasonlóságai a Na-bentonit esetében a már említett, az irodalomban található humusz képződés asszociációs-makromolekuláris elméletével jól magyarázhatók.

A szerzők állítása szerint a kismolekulatömegű Na-fulvát a koncentráció növekedés hatására nagymolekulatömegű humuszsavvá asszociálódik, s

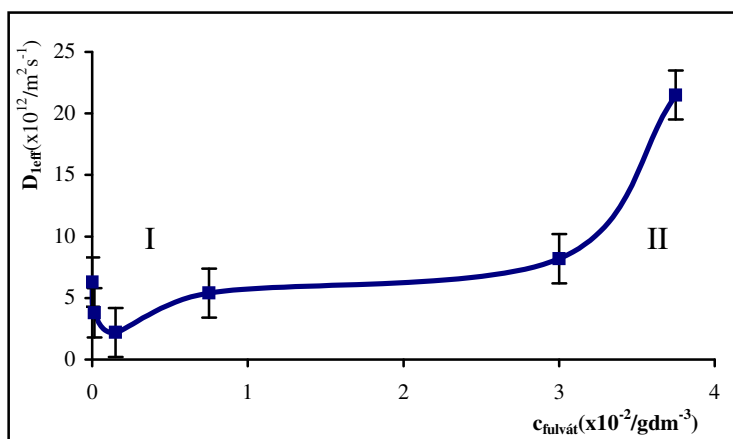
nagy koncentrációban már úgy viselkedik, mint egy „nagymolekula”. Ezzel szemben a nagymolekulájú humuszsav igen kis koncentrációban alapelemeire, kismóltömegű fulvósavakra esik szét az aggregációs egyensúlynak megfelelő mértékben.^{55,56}

4.1.2.1.2.3. Transzportfolyamatok Ca-bentonit rendszerekben

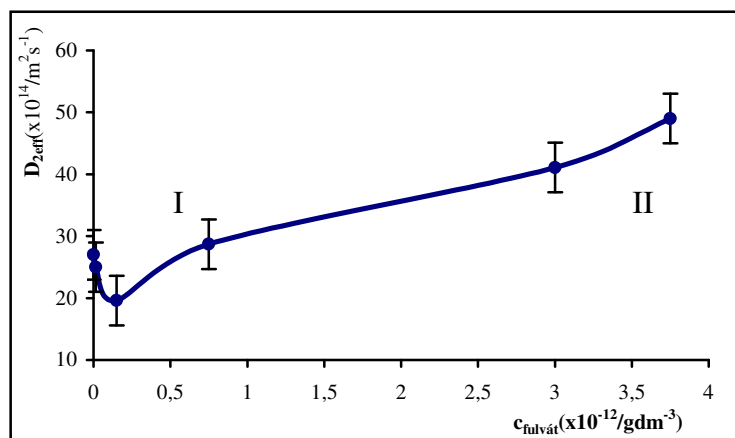
A Ca-bentonit a „legporózusabb” típusú, általam tanulmányozott bentonitféleség. Azonban, mint előzőleg megállapítottam, a $^{137}\text{Cs}^+$ ion mozgása nagyfokú adszorpciója miatt várhatóan mégsem ebben az esetben lesz a leggyorsabb. Így az ilyen rendszerekben nem a pórusdiffúzió, hanem a Cs^+ ionok adszorpciója lehet meghatározó folyamat. Kérdésként merülhet fel továbbá az, hogy a humátok „póruseltömő” hatása mennyire érvényesül a Ca-bentonit szerkezetében, és hogyan befolyásolja a Cs^+ ionok mozgását.

A., *Transzportfolyamatok Ca-bentonit – Na-fulvát rendszerben*

A ^{137}Cs transzportfolyamatainak D_{eff} értékei Ca-bentonit – Na-fulvát keverékekben; az eredményeket a 33./a és 33./b ábra mutatom be.



33./a ábra. A ^{137}Cs transzport makropórusokra jellemző D_{eff} értékei Ca-bentonit / Na-fulvát keverékében

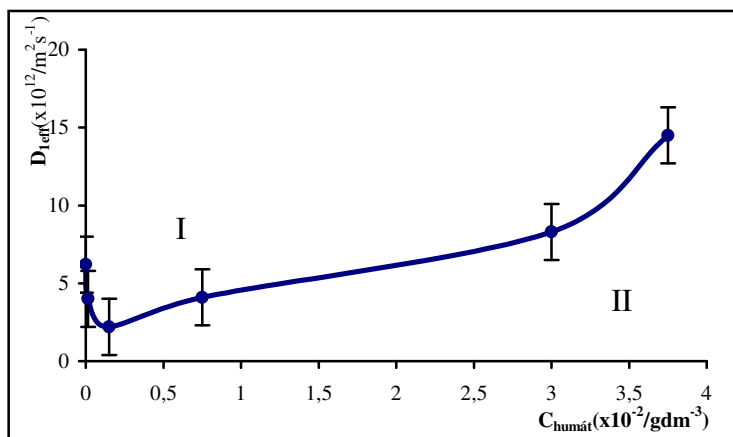


33./b ábra. A ^{137}Cs transzport mezopórusokat reprezentáló $D_{2\text{eff}}$ értékei Ca-bentonit / Na-fulvát keverékében

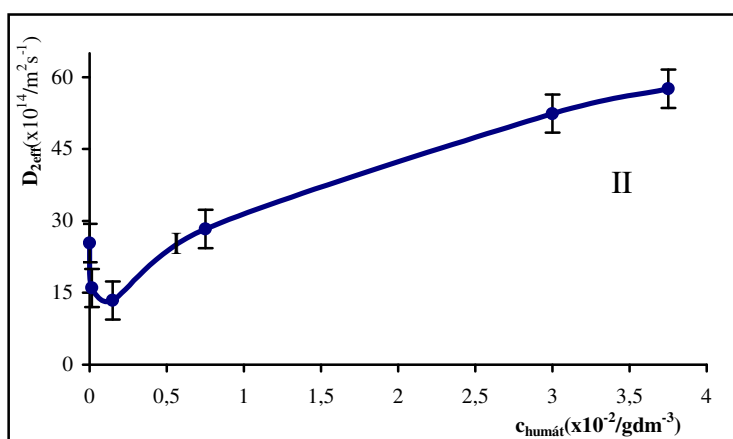
A vártnak megfelelően a görbék lefutása a H-bentonitot és fulvósavat tartalmazó keverékekben mért transzportfolyamatokhoz hasonlít, feltehetően már az ott részletesen leírt szerkezeti okok miatt. Vagyis a transzportfolyamatot ilyen körülmények között elsősorban a minta porozitása, és nem az adszorpciós folyamatok arányai határozzák meg. Ugyanis mind a H-, mind a Ca-bentonitnál 15 gdm^{-3} szerves anyag tartalom a $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ értékeiben helyi minimumot okozott. Ez egyrészt arra vezethető vissza, hogy a humuszmolekulák eltömik a pórusokat, s emellett a Cs^+ ion is jobban adszorbeálódik az agyagásványokhoz, ha kicsi a szervesanyag tartalom a keverékben. Az ezeknél a méréseknél megfigyelhető 15 gdm^{-3} fulvósavkoncentrációnál bekövetkező csökkenések a $^{137}\text{Cs}^+$ transzportfolyamatában, ezekben a mintákban is a két hatás eredőjeként adódnak.

B., Transzportfolyamat Ca-bentonit / Na-humát rendszerben

A mérések eredményeit a 34./a és 34./b ábra mutatja:



34./a ábra. A ^{137}Cs transzport makropórusos D_{eff} értékei Ca-bentonit /Na -humát keverékben



34./b ábra. A ^{137}Cs mezopórusos $D_{2\text{eff}}$ értékei Ca-bentonit /Na -humát keverékben

Az ábra alapján szintén nagyfokú hasonlóság állapítható meg a H-bentonitot és Ca- bentonitot tartalmazó keverékekben lezajló diffúziós folyamatok között. A jelenség egyrészt itt is az előbbi rendszerekhez közel hasonló

szerkezetek létrejöttében keresendő. A 15 gdm^{-3} humuszkoncentráció értéknél ugyanúgy létrejön a transzportfolyamatok sebességében bekövetkező átmeneti csökkenés.

A vártak megfelelően a transzportfolyamatok sebességét a nagy humátkoncentrációnál Ca-bentonit sem csökkentette le, a folyamatok a H-bentonitban történő transzporthoz hasonló sebességgel zajlottak le. A folyamatban szerepet játszott, hogy Cs^+ ion agyagásványok általi adszorpciója minden bizonnyal nem jött létre humuszanyagok jelenlétében.¹³²

Ennek az az oka, hogy a Cs^+ ionok kötődését az agyagásványok felületén szorbeálódott humusz ugyanúgy meggátolja, mint a fulvósavak. Ugyanis a fulvósavak asszociáció révén hasonló szerkezetet hozhatnak létre, mint a humuszsavak.

A transzportfolyamatokat a kis humát koncentrációk esetén ezekben az esetekben is minták szerkezete és porózitása mellett a cézium ion adszorpciója, míg a nagyobb humuszkoncentrációk esetén elsősorban csak a minták szerkezete, porózitása határozzák meg.

4.1.2.1.2.4 A humuszanyagokkal bevitt Na^+ -ion hatása a bentonitok üledéktérfogatára

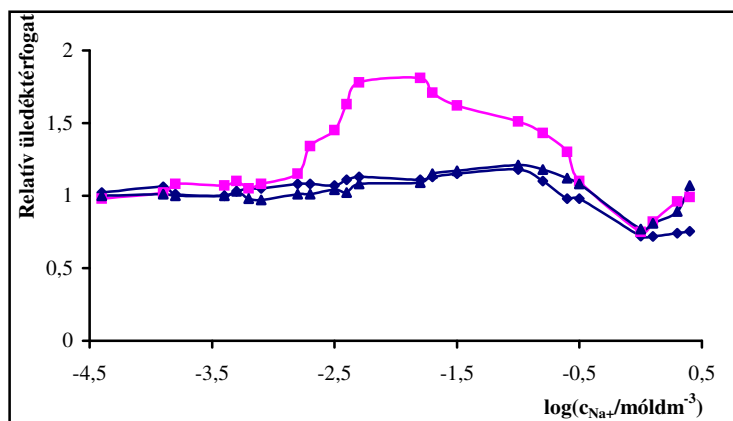
Kísérleteim során a Na-fulvátal és Na-humáttal az agyag-humusz rendszerekbe Na^+ ionokat juttattam. Az agyagásványok esetén a Na^+ ionok duzzasztó és üledéktérfogatra gyakorolt hatása jól ismert.³⁷⁻⁴²

Így joggal vetődhet fel a kérdés – az elektrokémiai mérésekhez hasonlóan, – hogy a radioabszorpciós transzportfolyamat mérések során tapasztalt jelenségekért milyen mértékben felelősek a különböző Na^+ ion koncentrációk.

Ezért kézenfekvőnek mutatkozott megvizsgálni a NaCl, mint egyszerű 1:1 elektrolit által bevitt Na^+ ion koncentrációk hatását a három bentonit (Ca,- Na,- H-) üledéktérfogataira, hogy kiderítsem, a humuszanyagokkal a rendszerbe bevitt Na^+ ionok hatása hogyan jut érvényre a szerves nagymolekulák agyagásványokra gyakorolt kölcsönhatásai mellett.

Ezen túlmenően megmértem a Na-humát, és a Na-fulvát valamint az azokkal bevitt Na^+ ionok hatását a vizsgált bentonitok üledéktérfogatára.

A 35. ábrán a NaCl-al bevitt Na^+ ionok bentonitok üledéktérfogatára gyakorolt hatása látható:

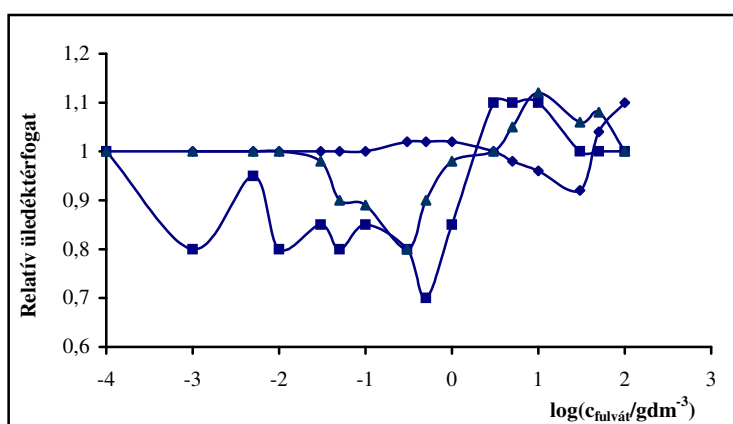


35. ábra. A NaCl-al biztosított Na^+ ion koncentráció relatív üledéktérfogatra gyakorolt hatása ♦♦♦♦♦: H-bentonit; ■■■■■■: Na-bentonit és ▲▲▲▲▲: Ca-bentonit esetében.

Az ábráról leolvasható, hogy a H-bentonit üledéktérfogata a 10^{-1} M NaCl koncentrációnak megfelelő Na^+ ion koncentrációnál a legnagyobb, s hasonló eredményt kapunk a Ca-bentonit esetében is.

A Na-bentonitnál viszont a maximális üledéktérfogati érték a 10^{-2} M NaCl -nak megfelelő Na^+ ion tartalomnál van.³⁷

Ezt követően vizsgáltam a Na-fulvósav függvényében a három különböző típusú bentonit üledéktérfogatát. Ennek eredményeit szemlélteti a 36. ábra.

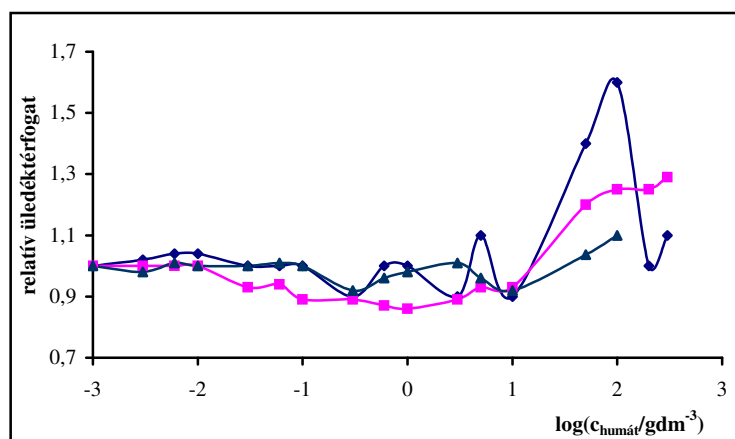


36. ábra. Az üledéktérfogat alakulása Na-fulvát különböző koncentrációinál: ♦♦♦♦♦: H-; ■■■■■■: Na-; ▲▲▲▲▲ Ca-bentoninál

Az ábráról megállapítható, hogy a Ca-bentonit esetén kb 1 % humuszanyag tartalom jelent változást a relatív üledéktérfogatban, amely a bevitt Na^+ ion tartalmat figyelembe véve $\sim 5 \times 10^{-2}$ M, ami kb. a 10^{-1} M NaCl duzzasztó hatásának felel meg.

A H-bentonitnál tapasztalt üledéktérfogat növekedés csak a viszonylag magas 1-5 %-os humát tartalomnál jelenik meg, mely visszaszámolva a Na-fulvát Na^+ ion tartalmára, a üledéktérfogat növelő hatás a nátrium ionnak köszönhető. Megfigyelhető, hogy Na-bentonit esetén a Na-fulvát nem hat az üledéktérfogatra, annak ellenére, hogy a Na-bentonit igen érzékeny az elektrolit Na^+ ion tartalmára. Minden valószínűség szerint a fulvósav molekulák erősen tapadnak az agyagrézecsécskékre, és/vagy azokat összekapcsolják. Az üledéktérfogat a $c = 50 \text{ gdm}^{-3}$ koncentrációjú Na- fulvát esetén inkább csökken a növekedés helyett. Ez a fulvósav koncentráció ekvivalens azzal a Na^+ ion tartalommal, mely esetén a Na-bentonit üledéktérfogata a legnagyobb (35. ábra). Így a $\approx 10^{-2}$ M koncentrációjú NaCl -nak megfelelő, fulváttal bevitt Na^+ ionok vagy nem hatnak az üledéktérfogat kialakulására, vagy befolyásukat minden bizonnyal a fulvósavak teljesen megszüntetik.

A nagymolekulájú humusz molekulák esetén ezzel szemben más a bentonitok üledéktérfogatának változása, melyet a 37. ábra mutat be.



37. ábra. Na-humát oldat hatása a koncentráció függvényében a ♦♦♦♦♦: H-; ■■■■■: Na-; ▲▲▲▲▲: Ca- bentonit üledéktérfogatára

A nagymolekulájú Na-humát molekulák jelentősen megnövelik a különböző bentonitok üledéktérfogat értékeit, ellentétben a kismolekulájú Na-fulvósavakkal.

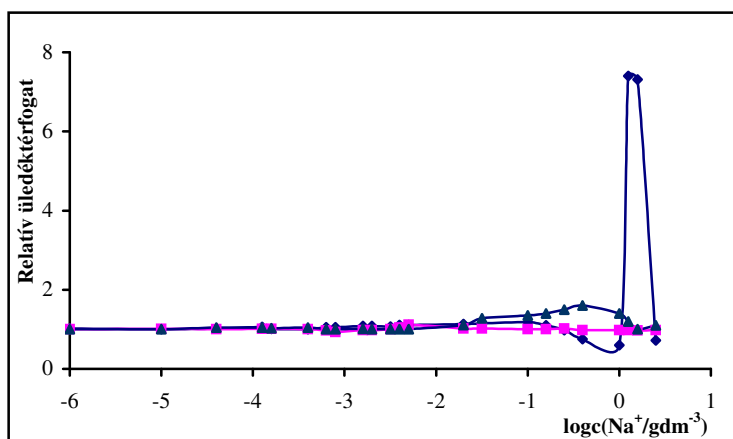
Hatásuk sorrendje: $H > Na > Ca$ -bentonit.

A H-bentonit esetében a $c = 10^2 \text{ gdm}^{-3}$ -nél az üledéktérfogat értéke maximumot mutat a humát tartalom növekedésének hatására, majd e fölött az üledéktérfogat nagysága ismét csökken. A hatás a NaCl-éhoz hasonló.

A Ca-bentonit a Na-humát koncentráció további növekedésének hatására nem mutatott üledéktérfogat csökkenést azután, hogy elérte a maximális értéket. Valószínű ez a Ca^{2+} jó humuszkötő sajátságára vezethető vissza. A humusz Ca^{2+} jelenlétében laza szerkezetű agyag-humusz komplex kialakulásához vezetett, és a talajhoz hasonló struktúrát eredményezhetett.

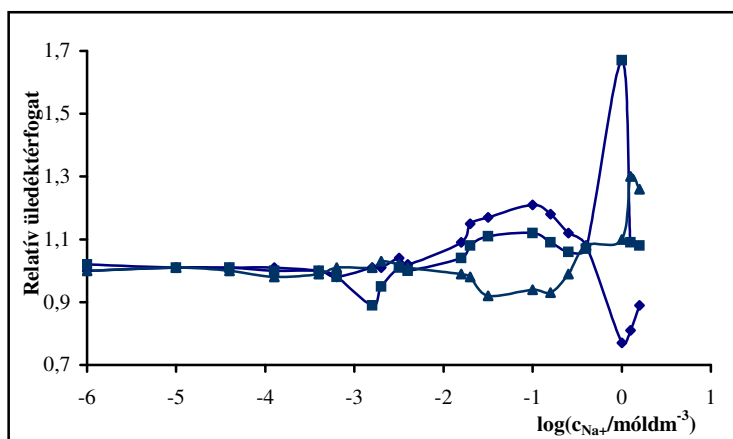
Az üledéktérfogat humát koncentráció hatására legkisebb mértékben a Na-bentonitnál nőtt meg. A Na-humát koncentrációjának további növekedésével az üledéktérfogat itt sem csökken le újból. Ha nem magát a Na-humát ill. Na-fulvát koncentrációját, hanem az azokból számolt Na^+ ion tartalmat ábrázoljuk, akkor közelebb kerülhetünk annak megválaszolásához, hogy a Na^+ ion milyen hatással van az üledéktérfogatra. A humuszokkal bevitt Na^+ ion hatását összehasonlíthatjuk az 1:1 elektrolit típusú NaCl-al, és így elkülöníthető a Na^+ ion és a szerves komponens tényleges hatása az üledéktérfogatra.

Az átszámolt Na^+ -értékek a 38. és 39. és 40. ábrákon láthatók:



38. ábra. A ♦♦♦♦♦: NaCl Na^+ koncentrációjára; ■■■■■: Na-fulvát; ▲▲▲▲▲: Na-humát 5 % Na^+ tartalmára átszámolt Na^+ ionok üledéktérfogatra gyakorolt hatása H-bentonitnál.

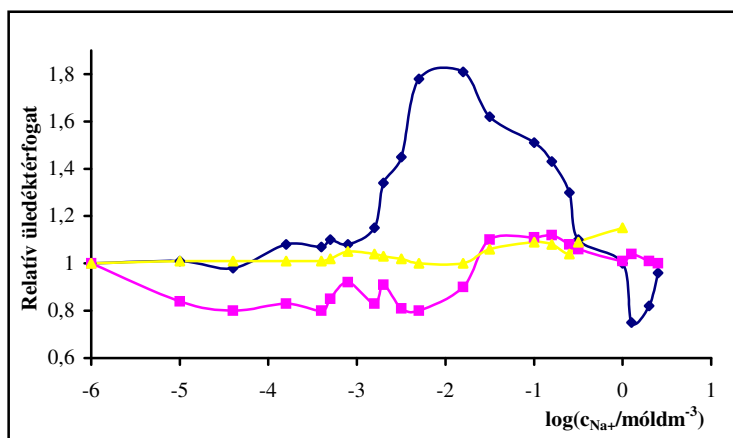
Látható, hogy a humuszanyagok üledéktérfogat növelő hatása a H-bentonitnál a Na-tartalommal szoros összefüggésbe nem hozható. A fulvósav esetén a szerves molekula a nátrium ionos hatásait részben kikompenzálja az agyagásványokkal történő speciális kölcsönhatások által. Alkalmazásakor így az üledéktérfogat az általa biztosított Na^+ ionok hatására alig változik. A nagymolekulájú Na-humát pedig a maximális üledéktérfogatonövelő hatását nem a számított Na^+ ion tartalomnál éri el.



39. ábra. A ♦♦♦♦♦: NaCl Na^+ koncentrációja; és a ■■■■■: Na-fulvát; ▲▲▲▲▲: Na-humát jelenlétében, azok 5% Na-tartamára átszámolt Na^+ koncentrációk üledéktérfogatonövelő hatása a Ca-bentonit esetén.

Az ábra alapján a Ca-bentonitnál is megállapíthatjuk, hogy az üledék térfogatonövekedésért a humáttal bevitt Na^+ ion is felelős, amelyet a Na-fulvát esetén szintén tapasztaltam, azonban nem ez okozza alapvetően a rendszer szerkezetének kialakulását.

Az előbbiekhöz hasonló méréseket végeztem a Na- bentonittal is, melynek eredményei a 40. ábrán láthatók.



40. ábra. A ♦♦♦♦♦: NaCl Na^+ ion tartalmának; ■■■■■: Na-fulvát; valamint ▲▲▲▲▲: Na-humát Na^+ tartalmának hatása a szerves molekulák jelenlétében a Na-bentonit üledéktérfogatára.

A NaCl igen kis koncentráció tartományon belül nagymértékben megnöveli a Na-bentonit üledéktérfogatát, Ez alatti és fölötti koncentrációértékeknél azonban az üledéktérfogatot jelentős mértékben képes csökkenteni.

A Na-fulvát koncentráció üledéktérfogatra gyakorolt hatása is ott mutat minimumot, ahol a NaCl a maximális üledéktérfogatot alakította ki.

Ez a Na-bentonit esetén meglepő, bár magyarázat lehet erre a fulvósavak asszociációs folyamatokra visszavezethető szerkezete, és a Na^+ ioncsere hiánya. A Na-humát hozzáadása a koncentrációval monoton növekvő, üledéktérfogati görbét eredményezett. A Na-bentonit esetében megállapítható, hogy a humuszanyagok nem hagyják érvényesülni a Na^+ ionok hatását, a NaCl-al ellentétben. Valószínűleg a szerves molekulák igen erősen összetapasztják a bentonit-lemezeket.

Az üledéktérfogat mérések eredményei megerősítették azt a feltevésemet, mely szerint a Cs^+ ion transzportfolyamatai a különböző agyagásvány humuszanyag keverékekben nem az azokban található, a humuszanyagok Na-sóival bevitt Na^+ ionok szerkezetlazító hatásától függenek. A transzportfolyamatok sebességét nem a Na^+ ionok által fellazított vagy éppenséggel tömörített, az ionok mozgása számára vélhetően kedvezőbb, vagy a transzportfolyamat számára kedvezőtlenebb agyagásvány szerkezetek okozzák. Ugyanis a különböző agyaghumusz keverékekben mért, a transzportfolyamatokat reprezentáló D_{eff} értékek nem ott mutatnak maximum vagy minimum értékeket, ahol a Na^+ ion

koncentrációjától függő üledéktérfogati értékek ezt jeleznék. A humuszanyagok transzportra kifejtett hatásai minden esetben elsősorban a keverékek humusz, illetve fulvósavtartalmától, és nem az azokat semlegesítő Na^+ ionoktól függenek. A szerves molekulák rétegbeli koncentrációinak e fentebb említett különleges befolyása a transzportfolyamatokra visszavezethetők a molekulák koncentrációjától függő, a molekulák szerkezeti,- alaki,- és méretbeli sajátosságaira valamint adszorpciós, komplexképző és asszociációs viselkedéseikre és nem utolsósorban az agyagásványokkal való kölcsönhatásaikra.

4.2. Radioabszorpciós módszerrel mért transzportfolyamatok eredményei növényekben

4.2.1. A kísérleti modell felállítása, a növény kolloid rendszerként történő kezelése a transzportfolyamatok modellezésére

A kukorica ill. búza levélben mért látszólagos diffúziós folyamatok mérése (D_{eff}) során felvett görbék $\left(\ln \frac{I_1 + I_2}{I_1 - I_2} f(t) \right)$ lefutásai és a levél

szöveti szerkezetének ismerete alapján a következő kolloidkémiai folyamatokat, és struktúrákat tételeztem fel a levélben a mérési eredmények kiértékelése, és értelmezése során.

A vizsgált levelekben a sejtek méretei néhány mikrontól tíz mikronos nagyságig terjednek, vagyis a levél alapvető szerkezete egy durva diszperz rendszernek tekinthető.

A levél sejteit porózus, töltéssel rendelkező sejtfa veszi körül, amely töltéssel rendelkező porózus membránrendszerként funkcionál (membrándiffúzió Teorell-féle membrán).

A sejteket a sejtfaon belül kettős lipidrétegből felépülő „biológiai egységmembrán” veszi körül, melyben a passzív transzportsebesség az anyagok lipidoldékonyságával nő.

A sejteken belül a protoplazma kolloid-ozmózisnyomása a sejtek közötti járatokhoz képest számottevő lehet (Donnan-egyensúly).

A sejtek között ún. hasadási járatok vannak, melyekben a gázcsere, párologtatás zajlik le. Méretük megfelelhet a Dubinyin-féle makropórusos rendszernek.

A sejtek között vékony járatok vannak. Dubinyin-féle felosztás szerinti makro-, mezo- és mikropórusok.

A sejtek közötti járatokat fiatal levél esetén pektinszerű anyagok tölthetik ki (Géldiffúzió).

A sejtek közötti járatokat idősebb levelekben cellulóz és annak nagyobb molekula tömegű szálas micellái és azokból álló rostok töltik ki (kapilláris szívóerő, diffúzió).

A levéllemez aszimmetrikus felépítésű-e vagy sem, a légzőnyílások az egyik oldalon nagyobb számban találhatók-e vagy nem.

A légzőnyílásokon át kívülről az anyagok könnyen bejutnak, a levélbe ezáltal nem mérhető a szorosan illeszkedő bőrszöveten át történő diffúzió.

A bőrszövetet hidrofób viasz- és zsírréteg fedi.

A bőrszövetből szőrsejtek állnak ki, gátolva az epidermiszen át történő felszívódást, inhomogénné teszik felület morfológiáját, így a cseppszétterülést – nedvesedést gátolva.

A bőrszövetet hidrofób anyagok vonják be, gátolva a felszívódást.

A levélben a levéllemezzel párhuzamosan rostok és szállítóedény nyalábok, kapillárisok futnak, emiatt a levéllemezre merőleges diffúziót befolyásolják.

A fentiekben feltételeztem, hogy csak a kémiai potenciálgradiensek által irányított passzív diffúzió létezik, nem vesszük figyelembe az aktív transzportot.

Figyelembe kell venni azonban a növény enzimatiszus folyamatait, a mérés folyamán a teszt-anyag elbontása bekövetkezhet.

A mérés körülményei között a levél anyagcseréje folyamatosan megváltozik a vizsgálat ideje alatt.

A levéllemezre juttatott csepp beszáradásának, bekonzentrálásának sebessége, és a felszívódás idejének arányai határozzák meg a lehetséges további transzportfolyamatot, de az így megváltozott koncentrációgradiens a transzportfolyamat sebességét is jelentősen meghatározza.

A beszáradó cseppben fellépő ozmotikus stressz a felszívódás helyén szöveti károsodást okozhat.

Toxikus (stb.) anyag esetében a környező szövetekben történő degradáció során megváltoznak a transzportfolyamat számára a körülmények, a szövet roncsolódik, a sejtmembrán szétesik.

A levélben mérhető transzportfolyamatok eredményeit a 41. ábrán bemutatott egyszerűsített levélmodellben értelmeztem.¹⁹²

- 41.ábra.** A levél keresztmetszet egyszerűsített modellje, a csepp felszívódásának főbb irányait, módjait a nyilak jelzik
Cs: cspp; *LNy*: légzőnyílás; *FE*: felső epidermisz; *SF*: sejtfal;
P: parenchima; *E*: edénnyaláb; *AE*: alsóepidermisz

A levéllemez egyszerűsített modelljében a transzportfolyamatok során bekövetkező folyamatok értelmezésére az Irodalmi előzmények fejezetben már részletesen elemzett 21., 22., 25. összefüggéseket használtam fel.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D \cdot z \cdot \bar{x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - v_1 \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{m}{W} \cdot \frac{\partial a}{\partial t} \quad (21.)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_0}{1 + k_d} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D_0}{1 + k_d} \cdot z \cdot \bar{x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{v}{1 + k_d} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (22.)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underbrace{D_0 (1 - kd)^{-1} \cdot \Theta \cdot (f)^2 \zeta}_{D_{eff}} - \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + z \cdot \bar{x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) - v(1 + kd)^{-1} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (25.)$$

Feltételeztem, hogy a vizsgált anyagok konvekciós szállítását nem kell figyelembe venni a porózus növényi szövetben, így a látszólagos diffúziós együtthatónak (D_{eff}) a levél esetében tartalmaznia kell a K_d

megoszlási hányadost, θ -t a térfogati nedvességtartalmat, f -t a porozitásból adódó labirintusfaktort (D_0 a vizsgált anyagok vízben mérhető diffúziós együtthatója).¹³⁹

A minták két oldalán mért radioaktív sugárzás intenzitásából a D_{eff} értékek közvetlen meghatározására a már korábban levezetett (39.) összefüggést használtam fel

$$\frac{I_1}{I_+} - \frac{I_2}{I_-} = A_1 \exp\left(-\frac{D_{1\text{eff}} \pi^2 t}{l^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{D_{2\text{eff}} \pi^2 t}{l^2}\right) + \dots \quad (39.)$$

ahol:

I_1 a kiindulási oldalon mért aktivitás, I_2 a levél ellenkező oldalán mért aktivitás, l a minta vastagsága, $D_{1\text{eff}}$, $D_{2\text{eff}}$ effektív diffúziós együtthatók, K_1 , K_2 az önabszorpciót magukba foglaló állandók.

A radioaktív anyag vándorlását leíró görbe a porózus talajokhoz hasonlóan, több jellemző szakaszra bontható, amelyekből a D_{eff} értékei a 39. egyenlet alapján kiszámíthatók.^{30,98,174} Az egyenlet átrendezésével meghatározhatók az egyes, a levélszövetben a levéllemezre merőleges, befelé irányuló anyagmozgások. A transzportfolyamat egyes részlépéseihez szövettanilag, vagyis helyileg elkülöníthetők bizonyos behatolási távolságok, amelyeket a levél szövettani szerkezete alapján azonosíthatunk.

A mérési adatok alapján, egy adott mérési idő eltelte után a (37.) egyenlet felhasználásával az egy-egy részfolyamathoz tartozó behatolási mélységet a következő összefüggés alapján megbecsülhetjük, pl: egy kétlépéses transzportfolyamat esetén a következő lesz.

$$l = \sqrt{\frac{D_{2\text{eff}} \pi^2 t}{\ln K_2 - \frac{\ln I_m}{\frac{I_1}{I_+} - \frac{I_2}{I_-}}}} \quad (42.)$$

ahol: l : az izotóp behatolásának mélysége (m); K_2 : a második tag önabszorpciós együtthatójának számításra meghatározott értéke; $D_{2\text{eff}}$: a második részfolyamat látszólagos diffúziós együtthatója; I_1 : a felső mérőfejjel mért intenzitás; I_2 : az alsó mérőfejjel mért intenzitás; t_m : a mérés ideje az adott, vizsgált t időpontban.

Így az megállapítható, hogy egy adott idő elteltével a nyomjelzett anyag a levél mely részen tart, és hogy ott milyen mozgási/szorpciós sajátságokkal rendelkezik.

4.2.2. Különböző mozgási sajátosságú nyomjelzett anyagokkal történő mérések és a levél biológiai aktivitásának vizsgálata

Méréseket végeztem kukorica-, és búzalevélben különböző transzport sajátosságú anyagokkal, és egyidejűleg vizsgáltam a levél biológiai aktivitását. A levél oxigén fogyasztásának mérése bizonyult a legalkalmasabbnak arra, hogy az izotópos mérésnek megfelelő körülmények között megállapítsam, hogy „él-e” a levél szövet. Ugyanis a levél az adott mérési körülmények között nem képes hosszú időn át változatlan biológiai aktivitást mutatni, és a levélben megjelennek az ún. szeneszcencia tünetei. Ilyen lehet pl.: az anyagcserefolyamatok leállása, a fotoszintetikus folyamatok megszűnése, és lebontó biokémiai folyamatok sorozatainak beindulása, mely legtöbbször a membránszerkezetek tönkremenetelével jár.^{184,185}

Vizsgáltam továbbá a HCN előkezelés hatását az vizsgált anyagok diffúziójára, azért, hogy eldöntsem, a sejtek aktív, oxidatív anyagcserefolyamataikhoz mennyire kötődnek a migrációs folyamataik. Mennyi a részesedése az egész transzportból az aktív, biológiai működést feltételező, és csak a koncentrációgradiens által kényszerített passzív transzportnak?¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ Ennek eredményeit láthatjuk a 42. ábrán.¹⁹¹

42. ábra. Eltérő mozgási sajátosságú anyagok D_{leff} mért görbéi:
 a: (----) $^{59}\text{Fe}^{3+}$; b: (- - - -) $^{59}\text{Fe}^{3+}$ /citrát; c: (—) ^{137}Cs ;
 d: (-.-.-) ^{14}C -Gly; e: (.....) ^{14}C -urea élő, f: (o-o-o-o) ^{14}C -urea
 holt levélben; g: (-.-.-.-) élő levél oxigén fogyasztása

A. 21., 22., 25., valamint a 39. egyenletek alapján a transzport-folyamatok során kapott görbék lefutásának átfogó kvalitatív elemzése után elvégeztem azok kiértékelését is. Az összehasonlíthatóság miatt a leggyorsabb D_{leff} és a lassúbb részfolyamatokhoz tartozó $D_{2\text{eff}}$ értékeket tüntettem fel a következő táblázatban.

<i>Jelzett anyag</i>	D_{leff} [m ² s ⁻¹] x 10 ⁻¹³	$D_{2\text{eff}}$ [m ² s ⁻¹] x 10 ⁻¹³
¹⁴ C-urea	4,5	1,6
¹⁴ C-Gly	1,0	5,6
⁵⁹ Fe ³⁺	4,2	8,0
⁵⁹ Fe ³⁺ -citrát	60,0	2,0
¹³⁷ Cs	2,8	3,5
¹⁴ C-urea	3,7	2,8
¹⁴ C-Gly	2,0	8,0
⁵⁹ Fe ³⁺	5,8	6,5
⁵⁹ Fe ³⁺ -citrát	72,0	1,7
¹³⁷ Cs	3,7	4,9

3.táblázat. Radioaktív nyomjelzéssel meghatározott effektív diffúziós együtthatók értékei kukorica levélben.

A 42. ábra alapján a radioaktív nyomjelzéssel követett folyamatokról a következőket állapítottam meg:

Az anyagok passzív transzporttal szállítódnak, a HCN-os kezelés nem lassítja vagy akadályozza meg a transzportfolyamatokat, tehát azok az oxidatív, energiafelhasználó életfolyamatoktól függetlenül bonyolódnak. A passzív transzportfolyamatok azonban a levélben különféle módon mehetnek végbe.

A levélbe való bejutásuk sebességét a bőrszöveten át történő felszívódás már a transzportfolyamat első szakaszában meghatározhatja.^{145,187}

Erre tipikus példa a ¹⁴C-glicin mozgása a kukorica levélben, melynek ismerete gyakorlatilag is fontos, sok esetben az összetett levéltrágyák egyik komplexképző adalékanyaga.¹⁸⁷ Megfigyelhető, hogy a transzportfolyamatát fordított szigmoid alakú görbe írja le.

Ezeknek a méréseknek az eredményeit a 43. ábrán mutatom be.¹⁹²

- 43. ábra.** ^{14}C -glicin mozgása a kukorica levélben. A kinetikai görbe egyes részeihez tartozó folyamatok térben és időben:
- (a) késleltetett penetráció a hidrofób sztómán és epidermiszen át ($D_{\text{eff}} = 1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (membrándiffúzió)
 - (b,c) Migráció és konvekció az intercelluláris részekben ($D_{\text{eff}} 5,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) mezo- és mikropórusokban történő áramlás és kapilláris szívóerő
 - (d) Sejtekbe történő bejutás a cellulóz sejtfalon és az "unit membránon" keresztül ($D = 3,3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
 - (e) szorpció a sejtközzötti járatokban és kapillárisokban ($D = 6 \times 10^{-13}$)
 - (f) Az egyensúly állapota

A ^{14}C -glicin passzív diffúziója a bőrszöveten át késleltetett, vagyis a glicin nehezen vehető fel a növények számára kész aminosav formájában. A felszívódást követően a levélben többlépéses, összetett transzportfolyamattal mozog tovább.¹⁴⁵

A Fe^{3+} ion önmaga ugyan a bőrszöveten minden különösebb akadály nélkül hatol be a levélbe, bár mozgása lassú, mint komplexképzők jelenlétében, pl: a Fe^{3+} -citráttal összehasonlítva. Ez esetben a különbséget úgy értelmezzük, hogy a Fe^{3+} ion kötődik a szövetek adszorpciós helyeihez, az ezzel együtt alkalmazott komplexképző az adszorpciót, illetve a növény szöveteiben rögzített komplexképző csoportokkal történő reakcióját akadályozza. A Fe^{3+} ion komplexképzővel

együtt is vándorolhat, így csökkentve a csapadékképződés lehetőségét a levél közel semleges elektrolitoktól átjárt hasadási járataiban.^{146,187}

A karbamid esetén a diffúziós folyamatot a levél élő állapotához kötött lebomlási folyamat kíséri. A 9-12 óra között jelentkező radioaktivitás maximumról bebizonyosodott, hogy az nem a transzportfolyamat egy szokatlan formája. Az ureáz enzim által elbontott ^{14}C -karbamidból felszabadult a jelzett CO_2 , a mérőrendszerbe kikerült.

Ezzel a jelenséggel nem találkoztam, ha előzőleg HCN gázzal kezeltem a levelet. Ekkor oxigénfogyasztás természetesen nem mutatható ki, de ugyanakkor a mérések során sem tapasztaltam a görbe e sajátos menetét, s az öblítőgázban a radioaktív CO_2 megjelenését sem. Vagyis az oxidatív anyagcserefolyamatokhoz kötődik a karbamid elbomlása a levélben.

Ilyen típusú transzportfolyamatot leíró görbénél bizonytalanná válik annak eldöntése, hogy az eredeti molekula vándorlását követjük-e még nyomon, vagy már csak annak bomlástermékét, - esetemben a $^{14}\text{CO}_2$ diffúzióját. A számítások alapján a diffúziós idő és a távolság arra engednek következtetni, hogy a karbamid bomlása a levélek környékén játszódik le.

A HCN-al kezelt levél esetén a biokémiai folyamatok nem befolyásolják transzportját a levél szöveteiben, a kapott mérési eredmények alapján a bomlatlan karbamid passzív transzportjáról beszélhetünk.

A transzportfolyamat-mérések során kapott adatok értékelésénél e fenti példa alapján el kell tudnunk különíteni az anyagcserefolyamatok által előidézett, transzportfolyamatnak tűnő sugárintenzitás változásai adatoktól a valóban a transzportfolyamatból eredő intenzitásbeli változásokat. Ugyanis az élő rendszerekben a biokémiai folyamatok nagymértékben meghamisíthatják a transzportfolyamatok mérési eredményeit.

Tehát ez egy lényeges különbség lehet egy élő és egy nem élő kolloid rendszerben lejátszódó passzív transzportfolyamatok radioabszorpciós módszerrel történő mérései között. Ez a tapasztalat felhívja a figyelmet arra, hogy a kapott mérési eredményeket biológiai rendszerekben ne csak egy inert, porózus közegben lejátszódó, egyszerű transzportfolyamatként, hanem sokoldalúbban kezeljük, vegyük figyelembe, hogy egy élő kolloid rendszer sokkal bonyolultabb, mint az élettelen.

Ha nem szüntetem meg teljesen, – pl. cianiddal a növény életfolyamatait meghatározó, oxidatív anyagcserefolyamatokban fontos szerepet játszó Fe^{2+} - Fe^{3+} elektrontranszfer rendszereket, pusztán csak az ureáz enzim működését blokkolom, azt a módszert a mezőgazdasági alkalmazás során is alkalmazni lehet. Ugyanis a karbamid könnyen elbomlik

az ureáz enzim által a levélben a levéltrágyázást követően, s nem szívódik fel teljes mértékben, nem jut el a növény más részeibe sem. Ezért a levéltrágyázás hatékonyságának növelése érdekében célszerű megvizsgálni az ureáz enzim blokkolásának módját, és kihatását a karbamid transzportjára.^{143,193} A radioabszorpciós módszerrel, a transzportfolyamatok mérése segítségével az enzim gátlása jól kimutatható. Az enzimfolyamat gátlását a szubsztrát felismerésének megakadályozásával, az enzimműködés blokkolásával, és az ún. végtermékgátlás alkalmazásával, többféle módon is elvégezhetjük.¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

Egyik kísérletben karbamid mellé adalékként Na-tetraborátot alkalmaztam a következő okok miatt: A borát ionok, mint ureáz gátló anyagok számba jöhetnek a karbamid mezőgazdasági alkalmazása során, de ezen túlmenően ismeretes, hogy a borát a karbamiddal is reakcióba lép.¹⁸⁹ Ez a reakciótermék a karbamid a levelekben történő transzportját lehetővé teszi. Ugyanis ezt a vegyületet az ureáz nem bontja el, s a levelekből tovább szállítható anélkül, hogy elbomlana. A növény más részeire elszállítódva, a karbamid felszabadulva hasznosíthatóvá válik. Kimutatható hogy a karbamid mérése során kapott szokásos görbealak nem jelenik meg, ha Na-tetraboráttal együtt adjuk a karbamidot. Feltehetően az ureáz enzim gátlásáról van szó.

A levelekben radioabszorpciós transzportfolyamat méréssel az is bizonyítható, hogy ammóniumionok, és nitrátionok jelenlétében a jelzett karbamid passzív transzportfolyamat által szállítódik, és nem bomlik el. Feltehetően ebben az esetben az ureáz enzim ún. végtermék gátlásáról van szó.

Az ureáz működését a nehézfémek pl. Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , az ureáz – SH csoportjainak összekapcsolásával blokkolják. Amennyiben 10^{-5} M-os CuSO_4 oldattal együtt adjuk a ^{14}C -karbamidot a levél felszínére, a transzportfolyamatok tanulsága szerint a karbamid képes mélyen a levélbe behatolni, és nem bomlik el.¹⁹³ Ezt az eredményt úgy értelmeztem, hogy az ureáz működését a Cu^{2+} ionokkal meggátoltam. Ezt a feltevést az is bizonyította, hogy ebben az esetben a $^{14}\text{CO}_2$ -ot a készülék öblítőgázában sem tudtam kimutatni.¹⁹⁶ Ugyan az adalékok nem gyorsítják a transzportot minden esetben, de gátolják a karbamid bomlását.

Ezek a kísérleteim jól magyarázták a következő szántóföldi kísérlet tapasztalatait: A karbamid levéltrágya lebomlása közben sárga, „klorotikus foltokat” okoz a levélben mely az ammónium- ion lokális pH hatásának következménye. Ezt nevezik a mezőgazdasági gyakorlatban „perzselésnek”. Ezeket a foltokat a Cu^{2+} iont tartalmazó adalék hatására nem találtunk,

vagyis a karbamid levéltrágya „perzselésmentessé” vált. A transzport-folyamat mérések eredményei azt bizonyították, hogy a karbamid „egyszerű”, passzív diffúzió által mozog a levélben.¹⁹⁰

Az ipari melasz is gátolja a levelekben a karbamid hidrolízisét, amely szintén kimutatható a transzportfolyamatok mérései alapján.

A melasz, azon túlmenően, hogy az ureáz enzimet gátolja, segíti a karbamid felszívódását a bőrszöveten keresztül, de hasonló hatású pl. a keményítő, répacukor is.

Mindezek a karbamid búza-, és kukoricalevélben mért transzport-folyamatainak adataiból egyértelműen megállapíthatók. Ugyanis az első folyamatra jellemző D_{leff} értékek sokkal nagyobbak, mint melasz adagolása nélkül. A mérés további szakaszában pedig a karbamid bomlása nem valószínűsíthető a mért transzportfolyamatot reprezentáló görbe menete alapján.

Transzportfolyamatok mérése alapján meg tudjuk mondani, hogy a levelekben egyes adalékanyagok miképpen hatnak a jelzett karbamid mozgására. A látszólagos diffúziós együtthatók alapján jellemezni lehet a transzportfolyamatokat, és az adalékok kémiai természete ismeretében következtetni a hatásukra.

A ^{14}C karbamidos mérések eredményei búza-, és kukoricalevélben.

Az első folyamatot jellemző felszívódási, majd a makropórusokban lejátszódó transzportfolyamatokat (D_{leff}) a különféle kísérleti összeállítások esetén a 44. ábrán mutatom be:

44. ábra. ^{14}C -karbamid transzportfolyamatainak radioabszorpciós mérései során kapott eredmények adalékanyagok hatására: (—): adalékanyag nélkül; (.....): Cu^{2+} ion hatására; (- - - - -): Na- tetraborát hatására; (-.-.-.-.-): melasz adása mellett; (-.....-.....-): Na-nitrát és ammónium-szulfát esetén kukoricalevélben.

A mért eredmények D_{leff} értékeit a 4. táblázatban foglaltam össze.

	D_{leff} $\times 10^{-14} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
^{14}C karbamid	10
^{14}C karbamid + Cu^{2+}	15
^{14}C karbamid + melasz	4
^{14}C karbamid + borát	11
^{14}C karbamid + nitrát + ammónia	10

4. táblázat. A karbanid transzportfolyamatainak D_{leef} értékei különböző kezelések hatására kukoricalevélben

Egy másik kísérleti összeállításban azt vizsgáltam, hogy inaktív karbamid esetén, az előbbivel megegyező kísérleti elrendezésben, a $^{173}\text{Cs}^+$ -ion, mint NH_4^+ ion modell transzportját hogyan befolyásolja a karbamid.

A NH_4^+ ion a karbamid bomlás eredményeként felszabaduló, CO_2 melletti másik bomlásterméként jöhet szóba, de amellet az ureáz enzim inhibitora is.¹⁹³⁻¹⁹⁷

Másik kísérletsorozatban vizsgáltam az atomerőmű balesetek során potenciálisan az egyik veszélyt jelentő, $^{137}\text{Cs}^+$ ion mozgását a kukorica levélben különböző anyagok jelenlétében.^{134,154} Ezek az eredmények láthatók a 45. ábrán.

45. ábra. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamatainak látszólagos diffúziós együtthatói a makropórusokban (D_{eff}) különböző adalékanyagok mellett kukoricalevélben:
 (—): adalékanyag nélkül; (.....): inaktív karbamid mellett;
 (-.-.-.-): Cu^{2+} ionok mellett; (- - - -): szaharóz mellett.

A mérési adatok alapján kitűnik, hogy a $^{137}\text{Cs}^+$ transzportfolyamatait az adalékanyagok nem változtatják meg lényegesen. A mérések D_{eff} értékei a 5. táblázatban láthatók:

	$D_{\text{eff}} \times 10^{-14} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
$^{137}\text{Cs}^+$	5
$^{137}\text{Cs}^+ + \text{inaktív karbamid}$	10
$^{137}\text{Cs}^+ + \text{inaktív karbamid} + \text{réz}^{\text{II}}$	30
$^{137}\text{Cs}^+ + \text{répacukor}$	5

5. táblázat. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamatainak D_{eff} értékei kukoricalevélben

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a $^{137}\text{Cs}^+$ ion a növényi levélben megközelítőleg tízszer gyorsabban mozog, ha a karbamid és Cu^{2+} ionok is jelen vannak. Transzportja tízszer gyorsabb, mint az agyagásványokban és talajokban.

A növényeken végzett passzív transzportfolyamat mérések a mezőgazdasági hasznosításon túlmenően alkalmazhatók a növényekben lejátszódó, a transzportfolyamatokat befolyásoló élettani, biokémiai folyamatok felderítésére, valamint a növények, mint pórusos, összetett kolloid rendszerek szerkezetének felderítésére is.

A mérés alkalmas nemcsak a „hasznos” tápanyagok felszívódásának és mozgásának követésére, hanem a napjainkban egyre nagyobb mennyiségben jelenlevő egyes környezetszennyező anyagok transzportfolyamatainak tanulmányozására.

A fenti mérések kiterjeszthetők nemcsak levél, hanem más növényi részek, „túlélő”, legfeljebb 5×10^{-4} m vastag preparátumaira is vagy élettelen növényi részekre pl.: fákból vett mintadarabokra.

A mi kísérleti berendezéseinkben állati vagy emberi élő szövet anyagcseréjének fenntartása ma még megoldatlan feladat. Így ilyen biológiai minták vizsgálatai a jelenlegi feltételek mellett nem megoldhatók. Azonban különböző, nem növényi eredetű biológiai objektumokban pl. fogzománcban, vesekőben, külső elszarusodott hámrétegben biztató előkísérleteket végeztem. Ezek a módszerek megfelelő kísérleti eljárások kidolgozása után felhasználhatók lehetnek az egészségügy, kozmetikai ipar, stb. területein is.

5. Összefoglalás

Munkám célja az volt, hogy radiabszorpció és ciklikus voltammetriás módszerekkel agyag-humusz komplexekben, és radiabszorpciós módszerekkel növényekben transzportfolyamat méréseket végezzek. Mindkét vizsgált rendszer porózus, kolloid rendszernek tekinthető.

I. Transzportfolyamatok mérései agyag-humusz keverékben

Általában az agyag-humusz rendszerek kialakulását és szerkezetét híg szuszpenziókban tanulmányozzák. Ez a vizsgálati mód azonban nem ad minden tekintetben lehetőséget arra, hogy közelebb kerüljünk a valódi talajok szerkezetének jobb megismeréséhez, s a bennük lezajló transzportfolyamatok értelmezéséhez. Vizsgálataimat ezért az agyagásványokból kialakított vékony rétegekben végeztem, vastagságuk néhány mikrométer volt. A vizsgálati módszerként a tanszéken hagyományosan folyó ciklikus voltammetriás és radioabszorpciós eljárásokat alkalmaztam.

A., *Ciklikus voltammetriás mérések*

Ciklikus voltammetriás transzportfolyamat méréseket ún. agyag módosított elektródok felhasználásával végeztem. Az általam alkalmazott agyag módosított elektród lényegét tekintve Pt-felszínen kialakított, jól rendezett szerkezetű, H-montmorillonit xerogél volt. Ezt a xerogélt $0\text{--}300\text{ gdm}^3$ koncentrációjú humuszoldatokba merítettem, mely során abból liogél alakult ki, miközben az a humuszrészecskékkel kölcsönhatásba lépett. A kölcsönhatások eredményeképpen az elektród felszínén, a humusz oldat koncentrációjától függően más-más rétegszerkezet alakult ki. A rétegszerkezet meghatározza a réteg átjárhatóságát, az pedig az elektródokon mérhető csúcsáramok értékeit. Ezáltal a katódos csúcsáramok alapján következtethetünk az agyag-humusz komplexum szerkezetére.

- Meglepő volt, hogy a katódos csúcsáramok értékei a módosított elektródon nem mutattak monoton változást
- Kis humáttartalmú oldat esetén (1×10^{-2} – $3 \times 10^{-2}\text{ gdm}^{-3}$) a katódos csúcsáramok növekednek, ami a humusz szerkezet lazító hatására vezethető vissza.
- Növelve a humáttartalmat (3×10^{-2} – $5 \times 10^{-2}\text{ gdm}^{-3}$) a mért áramértékek jelentősen lecsökkennek, ami a humusz póruseltömítő hatásával magyarázható.
- A humáttartalom növekedésével a katódos csúcsáramok ismét nőnek – s a legnagyobb értéket a $6 \times 10^1\text{ gdm}^{-3}$ humátkoncentrációnál érik el.

- A réteg szerkezetét nagy mértékben a kezelő humát oldat koncentrációja, mivel a humusz szerkezete és mérete különböző koncentrációban más- és más a humuszmolekulák-szerkezetének és felépítésének makromolekuláris és asszociációs elmélete értelmében.
- Az elektrokémiai mérések eredményeinek értelmezését viszkozitás, felületfeszültség-mérésekkel támasztottam alá, s az így magyarázott jelenségeket elektron-, fény- és atomerőmikroszkópos mérésekkel igazoltam.

B., Radioabszorpciós mérések:

- Radioabszorpciós módszerrel agyagásványok és humuszanyagok összekeverésével készített pasztaszerű rétegeket tanulmányoztam, melyekben a humusztartalom 0-100% között változott. A transzportfolyamat méréseket $^{137}\text{Cs}^+$ ion segítségével végeztem. A $^{137}\text{Cs}^+$ ion azon túl, hogy próbaion volt, jelentős környezetszennyező anyag is.
- A humuszanyag-tartalom függvényében vizsgáltam a H-, Na- és Ca-bentonitok és kis molekulatömegű Na-fulvát, és a nagymolekula tömegű Na-humát összekeverésével létrehozott rétegekben a transzportfolyamatokat. A makropórusokban lejátszódó transzportfolyamatokra jellemző $D_{1\text{eff}}$, és a mezopórusokban lejátszódó $D_{2\text{eff}}$ értékeket határoztam meg.
- A $D_{1\text{eff}}$ értékei valamennyi vizsgált bentonit esetén az – elektrokémiai mérésekhez hasonlóan, – nem változtak lineárisan a humuszanyag tartalommal.
- $1,5 \text{ gdm}^3$ humuszanyag koncentrációnál a $D_{1\text{eff}}$ értékei jelentősen lecsökkennek mind a kisebb, mind a nagyobb szervesanyagot tartalmazó mintákhoz képest.
- $1,5 \text{ gdm}^3$ koncentráció fölött a $D_{1\text{eff}}$ értékei telítési görbe mentén növekednek $\approx 2,5 \times 10^2 \text{ gdm}^3$ szervesanyag tartalomig.
- $2,5 \times 10^2 \text{ gdm}^3$ fölött egy újabb telítési görbe jelleggel ismét növekednek a $D_{1\text{eff}}$ értékek, míg el nem éri a tiszta humusz-gélben mérhető D_{eff} értéket.
- A minták viszkozitása annál a koncentrációnál a legnagyobb, amelynél a $D_{1\text{eff}}$ értékei a legkisebbek, vagyis a transzportfolyamat összefügg az agyag-humusz komplexumok finomszerkezetével.
- $1,5 \text{ gdm}^{-3}$ humusz anyag koncentrációnál a transzportfolyamatok sebessége kevésbé függ a minták víztartalmától, mint más koncentráció értéknél, aminek az oka szintén a réteg kolloidális szerkezetére vezethető vissza.

- A „tisza” agyagásványokban mérhető transzportfolyamatok sebességei fordítottan aránylanak a ^{137}Cs agyagásványon mérhető K_d értékeihez, vagyis a transzportfolyamatot az adszorpció jelentősen befolyásolja.
- Szervesanyagok jelenlétében az adszorpciónak nincs befolyása a transzportfolyamatok sebességére a humuszanyagok burkoló hatása miatt. Kisebb ($c < 250 \text{ gdm}^{-3}$) humuszanyag-tartalom esetén a rendszereket a pórusdiffúzió, még ettől nagyobb koncentrációk esetén a géldiffúzió jellemzi.

II. Transzportfolyamatok növényekben

A növények levelei szintén porózus kolloid rendszereknek tekinthetők, amelyekben az anyagok aktív és passzív transzporttal is szállíthatódnak.

- A passzív transzport sebességének mértékét nagyban meghatározzák a migráló anyag kémiai jellemzői, úgymint adszorpciós sajátosságai, csapadékképződése, komplexképződései.
- A passzív transzportot jelentősen megváltoztatják a levél, mint diffúziós közeg biológiai, pl. enzimatis reakciói a transzportálódó molekulákkal, ionokkal.
- A vizsgált anyag biokémiai reakció során fogyhat, ezáltal megváltozhat annak koncentrációgradiense, így a diffúziós, stb. folyamatok sebességei is, noha passzív transzportfolyamatokról van szó, nem vehetjük figyelmen kívül a biológiai folyamatok hatásait.
- A biológiai folyamatok gátlásával igazolható egy élettani hatás befolyása a passzív transzportfolyamatokra. Így elkülöníthetjük a látszólagos diffúziós együtthatók azon tagjait, amelyek biológiai folyamatokra vezethetők vissza.
- Az ionok és molekulák mozgása a levélben felvilágosíthat a külső bőrszövet állapotáról, és az alatta elhelyezkedő porózus szövetek szerkezetéről.
- A transzportfolyamatok mérési adatai alapján megállapíthatók egyes idegen anyagok hatásai a vizsgált ion vagy molekula transzportfolyamatára. Ezeket a gyakorlatban eredményesen felhasználhatjuk a levéltrágyák tervezése folyamán.

Mérési módszereim, és eredményeim felhasználhatók a mezőgazdaságban, a környezetvédelemben és az ipar egyes területein.

Az alap kutatásban a transzportfolyamatok mérései eredményei további módszertani és elméleti továbbfejlesztések után alkalmasak lehetnek kolloid struktúrák szerkezetének még behatóbb vizsgálatára.

6. Summary

The passive transport processes of radiolabelled compounds and ions have been studied by radioabsorption method in colloidal and biocolloidal systems. The diffusion processes of probe molecules by cyclic-voltammetric technique has also been investigated these colloidal structures.

The investigated „colloidal systems” were soil models and leaves of plants. The real soil can be named so called biocolloidal system, which consists of inanimate and living materials too. Therefore these clay-humic systems are suitable for modelling the soils.

The other investigated object is completely biological growth, which consists of different tissues, cells, vases, epidermic cells. All have common features: they consist of disperse particles with different size pores, cracking spaces, capillary systems between the particles and small interlayer regions, according to the wellknown classification of pores by colloid chemistry.

I. Measures of transport processes in clay-humate complexes:

Almost all investigations that have been done so far focus their attention on clay-humus complexation in the suspension state. Electrochemical and radioabsorption measurements offer the possibility for the investigation of organic-mineral complexes, whether they be dry or in hydrogel form.

These measuring methods are applicable for the study of surface, inter-, and interparticle complex formation.

The electrochemical investigations of intercalated humus-clay modified electrodes prepared by soaking in different concentration of solution of humic acid.

Radioabsorption measurement of homogeneous layers with different humate content values was carried out by mixing.

A., *Electrochemistry*:

I have studied the transport in the clay-humic complexes by so called clay-modified electrode by cyclic voltammetric method.

The extent of inhibition of ionic or molecular transport towards the electrode surface depends on the permeability.

The film with irregular fine structures mostly contains pores and channels for diffusing particles. In film with well-ordered fine structure diffusion is controlled by interlayer spacing. The benzoquinone probe molecules diffuse through the well-ordered, face-to-face aggregated, oriented clay film onto the surface of Pt-electrode, where $Q + 2H^+ + 2e \leftrightarrow QH_2$ redox process takes

place. The transport can be characterized by relative cathodic peak current values, as given in the following Randles-Sevcik expression for the case of the uncovered, bare electrode compared with covered, modified electrodes.

$$R = \frac{I_{p,c}}{I_{p,c,b}}$$

Where: R : is the ration of the cathodic peak current valaues.

$I_{p,c}$: is the cathodic peak current valaues of modified Pt-electrode

$I_{p,c,b}$: is the cathodic peak current valaues of bare Pt-electrode.

At the end, the basically ration of cathodic peak current is determined by meanly porosity of clay films.

The measured peak current values at vell coated electrodes different from those taken at uncoated, bare electrode. Transport is also effected by the presence of humic acid and the structure of the forming clay-humus complex.

The investigation of the probe molecules in humate treated films of different humus content as a main aim in our work.

As a surprise, the I_{pc} values at H-montmorillonite electrodes do not show continuously decreasing tendency with increasing the humus content. The permeability of the film does not decrease monotonically as would be expected in the knowledge of phenomena the clogging of acces pores. In the case of low humate content ($1 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3} - 3 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$), the I_{pc} is not changed considerably, but the cathodic current values decrease at $\sim 3 \times 10^{-2} \text{ gdm}^{-3}$ humate content. This is in good agreement with published date. In our investigation it was veryfied, that this process caused only by the clogging effect of humic acid. Further increase in humate content leads to the decrease of I_{pc} again. The permeability of the layer increases along a saturation curve, reaching a maximum at the humate concentration of $\sim 6 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$. The explanation is that there is a progressive aggregation of high humic concentration values in soaking salution, and aggregated polimers are adsorbed on the surface of clay surface. In the case of high humate content ($3 \times 10^2 \text{ gdm}^{-3}$) the I_{pc} values decreas again. Interparticle voids and macropores are filled with large aggregates, while larger aggregates may occlude the entrance of pores.

Our results are in aggrement with the well known unified concept of the macromolecular and micellar structure of humic substances.

The concept enounces that humic acids are flexible linear colloids, polielectrolytes with flexible, linear or elongated configurations at low

sample concentration values. However, they behave as uncharged, rigid polymers, or associated structures, in spherocolloidal configurations at high sample concentrations, at low pH, or in presence considerable amount of neutral electrolytes. Increasing the sample concentration, the humic molecules start to coil and aggregate, more and more, which leads to a fully coiled and associated configuration. Film soaked in humate solutions of such concentration had a low permeability and low values of $I_{p,c}$. Humic acid molecules have thread-like appearance, they do not aggregate and are able to adsorb to the surface and to penetrate the pores, low molecular weight ones are restrained even inside the interlamellar spaces – and thus make the clay film impermeable. Value of surface tension decreases by increasing the concentration, this is the progressive aggregatio. The solution contains co-existing small singular molecules and spherocolloidal polymers. The values of $I_{p,c}$ are increased again, because of aggregation on the surface, and smaller ability of spherocolloids to block acces pores. At concentration above ($10 \text{ gdm}^{-3}/(\text{CMC})$), there is smaller degre of decrease in the value of surface tension at increased concentration values, which indicates that the majority of the humate present in the form spherocolloid aggregates. The $I_{p,c}$ values of electrodes that had been soaking in solutions of such high humate concentration are decreased, indicating a lower permeability again. The surface is completely covered by aggregates, and the permeation of probe molecule is blocked.

B., Radiotracing

The modified electrode method has proved to be inapplicable in investigation of layers which contain higher amounts of humate. The value of the effective diffusion coeffitient was determined by $^{137}\text{Cs}^+$ isotope. For describing of transport through porous media, the convection dispersion equation models ore the most widely used process-representations, based on Fickian laws. We have been solved the equations for the conditions of radioisotopic measurements based on the theory of Krjukov and Zukhovitskii.

In our experimental conditions the delivery processes in soils, soil models and other porodin systems are determined mainly by diffusion and sorption:

$$\frac{dc}{dc} = \frac{D_o}{1+q} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Where, is the $\frac{D_o}{1+q}$ can be defined as D_{eff} , where D_0 is diffusion constant in water.

Where, $(1 + q)$ is the distribution coefficient at the observed ions between the solid and solvent phaseses.

In the radioabsorption measaurements device with two measuring heads was developed by Varro, based on Krujokov-Zhukhovitskii measuring method. The measuring system involves two opposite scintillation β -detectors.

For the study of the transport processes in the clay and clay-humic systems, the samples were homogenized with appropriate amount of humic material and appropriate volume of distilled water. About five of microliter of the solutions of radioactive isotopes were dropped on the surface of the top of the sample.

Sample is in the sample holder was inserted between the two measuring heads. The intensity of radioactivity at both sides of the sample was measured continuously as a function of the „transport process” time.

The radioactive isotope penetrates into the sample, therefore the measured intensity of radiation on the upper measuring head decreases (I_1), while the intensity on the lower detector increases I_2 as a function of the contact time.

According to the Krujukov-Zhukhovitskii theory about the solution of the equation, under our experimental conditions, the solution of the modified Fick's law II., is the following:

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln K_1 \left(-\frac{D_{1\text{eff}} \pi^2}{l^2} \right) + \ln K_2 \left(-\frac{D_{2\text{eff}} \pi^2}{l^2} \right) + \dots$$

Where: I_1 and I_2 are the intensities of radiation was measured
 t is the time of measures $K_1, K_2 \dots$ are contant
 $D_{1\text{eff}}, D_{2\text{eff}} \dots$ are apparently diffusion coefficients.

The parameters of the equation can be determined by plotting the $\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$

in versus of the time of the transport process. By this method the transport process of $^{137}\text{Cs}^+$ ions was investigated in bentonites and bentonit-humic material mixtures. During the last few decade investigation of the radio-caesim become especially important by fallout from weapons testing and from nuclear plant accidents such as that at Chernobyl. The content of montmorillomite of bentonites were 55-60%.

The H-bentonite represents acidic, the Na-bentonite represents salinic, and Ca-bentonite represents good soils in our system.

The effective diffusion coefficient of $^{137}\text{Cs}^+$ was determined in these bentonites by increasing the water content. Cesium adsorbs on clay-minerals. In montmorillonites, the decreasing order of K_d is: Ca,- > Na,- > H- clay at small $^{137}\text{Cs}^+$ ion concentration. The decreasing order of D_{leff} values is H,- > Na,- > Ca-clay at 40% water content. This experimental data can be explained mainly by adsorption processes.

But the transport processes of uncharged molecules, for example of the benzoquinone, depend only on porosity of clay minerals.

I have been also investigated these clay minerals mixed with humic materials of small and high molecular weight.

The $^{137}\text{Cs}^+$ adsorption sites on clay minerals less sensitive in the presence of organic macromolecules for example fulvic and humic acids.

The decreasing effect on $^{137}\text{Cs}^+$ adsorption of organic molecules is not linearly changed with the amount of macromolecules. The fulvic and humic acid in small concentration much better decrease the adsorption of Cs^+ ion in clays than in higher concentration.

I investigated the effect of the concentration of fulvic and humic acid on D_{eff} of $^{137}\text{Cs}^+$ ions in different bentonites.

The determination of the effective diffusion coefficients by radioabsorption method has also given anomalous behavior in versus of the humate content of clay. The values of D_{eff} are not correlated linearly with increasing of the concentration of humic materials.

The increase in humate content ($2\text{--}15 \text{ gdm}^{-3}$) results the decrease of the D_{leff} at first.

In this higher concentration range of humic acid, the caesium can not adsorb to the clay lamellas due to the presence of organic molecules, because the molecules stick the platelets with each other. In this way the porosity decreases too. There are two effects, which cause decrease in the D_{leff} . This second part of the curve will approach a plateau shape until the humate concentration reached $2.5 \times 10^2 \text{ gdm}^{-3}$. It can be occur that radioabsorption studies confirm the assertion of decreasing permeability, i.e. the movement of isotope is also retained by the aggregates that fill in the interparticle voids. At humate content larger than 3.0 gdm^{-3} the transport process is determined by only humate-hydrogel structure and not by porosity and adsorption processes.

According to the data achieved by surface tension and viscosity measurement, the humate exist mostly in the form of aggregated rigid,

uncharged polymers or spherocolloids in the CMC concentration range. An increase in humate concentration ($c > 1.5 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$) leads to the formation of humate gel, and it causes the plugging of macropores by high moisture content hydrogel.

When the humus concentration is low, the transport is determined by pore diffusion, and when the humus concentration is high the transport is determined by gel diffusion processes.

The transport of $^{137}\text{Cs}^+$ ions also depends on the water content of the layer. The untreated H-bentonite processed increasing D_{eff} values at increasing water content values. The movement of hydrated ions was more and more unobstructed, meaning an increasing layer permeability. Similar behavior is seen in the case of high humus content ($c \geq 2.5 \times 10^2 \text{ gdm}^{-3}$) hydrogel organo-mineral complexes. The values of D_{eff} show only a low grade of increase by increasing water content of $1.5 \times 10^{-1} \text{ gdm}^{-3}$. The structure of layers is unchanged, macropores and interparticle voids are filled by aggregated particles.

The diffusion processes in Na- and Ca-montmorillonite/humic materials mixture has also been investigated.

The shape of D_{eff} -humat content curve was very similar to which was measured in H-bentonite/Na-humate system.

It is probable that the mechanism of transport of these model system is also based on the porosity of sample and adsorption of radiocaesium in the case of the small humic concentration and the transport can be characterized by gel-diffusion if the humic concentration is high.

This radioabsorption method is suitable for the detection of movement of nutrients and pollutants in soils and in soil models in short time using small amount of utilized samples and isotopes.

The structure of porous colloidal systems can be described by the analysis of the transport processes of different ions and molecules measured in transport processes by radio-labelled materials.

II. Transport in plants:

Use of sprays in the production of agricultural crops is spreading around the world. The efficiency of nutrients, microelements and plant protective agents and additives applied on foliar and various parts of plants, depends on the absorption of their spray drops and penetration of agent into tissues, cells, and inner cavities.

The permeability of the cuticular membrane and mode of entry of above substances through the cuticle and their mobility in other tissues are poorly understood; but these are subject of intensive research in the last period.

In plants different transport processes can be distinguished, 1., active transport, where biological energy is necessary for transport, 2., Passive transport, which proceeds in direction of decreasing chemical potential gradient, and capillary forces.

The aim of our study was to investigate the transport processes in plant leaf tissues, as porodin colloidal systems.

In order to measure the material flow in tissues the radioabsorption method in tissues involves the following technique.

A few tenth of a microliter of the appropriate radioactive isotope solution were dropped on the surface of the epidermic.

The measuring methods, the theoretical interpretations and the solution of transport equation at our experimental conditions was described above.

The transport processes in tissue of leaf are also characterized by the values of effective diffusion coefficients.

I studied the penetration and the translocation of different labelled ions and molecules in leaf.

The Fe^{3+} is strongly fixed to the sorptive and complex forming sites of the tissue, therefore its transport can be characterized by single diffusion coefficient.

The transport of the Fe^{3+} ion in the presence of citric acid can be described by two diffusion coefficient: the diffusion coefficient of the faster process and that of the slow one.

The transport of glycine can be characterized by three diffusion processes. The first is very slow process. It involves the hindered penetration of glycine across the epidermic which is covered by hydrophobic cutin. The second is translocation and spreading of the isotope in the parenchymatic region of the leaf. The third is the slow diffusion into the cells across the cell wall and cell membrane.

The metabolism and transport of foliar applied urea can also be studied by radioabsorption method. The urease-enzyme of leaf split off $^{14}\text{CO}_2$ from urea, which is evolved into the surrounds of leaf. On the other hand, the ammonium part of the urea which enters into the plant, is utilized.

The activity of urease can be reduced by different admixtures. The hindering of urease can be studied by the value of D_{leff} and by the shape of diffusion curve.

The urea transport can be characterized by three diffusion coefficient using Ca^{2+} , BO_4^{3-} or sugar. It is well known that these materials inhibit the urease via reaction of thiol groups of the enzyme.

Izotopic fall-out components such as caesium are frequently deposited on the aerial parts of plants as dust particles, or in rainfall are readily taken up through the above-ground parts of plants.

The radiocaesium is extremely mobile ion, and easily penetrates through the epidermic of the foliage. Our measuring method can give dates of penetration and translocation of isotopes relatively quickly, and simply.

These measuring methods and interpretations are suitable for correct and reproducible numerical determination of movement of nutrients and pollutants in the living tissues and inanimate colloidal systems. These methods are quick, cost effective laboratorial procedure.

Felhasznált irodalom

1. Erdey-Grúz, T.; *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*. Akadémiai Kiadó, Budapest, **1971**.
2. Szolcsányi, P.; *Transzportfolyamatok*. Tankönyvkiadó, Budapest, **1972**.
3. Nyikolajev, N. I.; *Membrándiffúzió*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1986**.
4. McGregor, R.; *Diffusion and sorption in fibers and films*. Academic Press, London and New York, **1974**.
5. Beke, D. L.; *Diffusion in Semicunductors and Nou-Metallic solids. (Part. 1.) without volume diffusion in oxides Landolt-Börnstein, Group III: Condensed Matter. Vol 3*. Springer, **1999**.
6. Nowick, A. S.; *Diffusion in Solids*. Academic press, New York, San Francisko, London, **1975**.
7. Filep G.; *Talajkémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest, **1988**.
8. Bolt, G. H.; and Buggenvert M. G. M. *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. Elsevier Scientific Publistring Company Amsterdam-Oxford-New York, **1978**.
9. Bolt, G. H.; *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*. Amsterdam-Oxford-New York, **1982**.
10. Lapidus, L.; Amundson.; N. R. *J. PHys. Chem.* **1952**, 56, 984.
11. Lai, S and Juranik, J.;J. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **1972**, 56, 730.
12. Reininger, P. and Bolt, G.; H. *Weth. J. Agric. Sci.* **1971**, 111, 252.

-
13. Schäfer, P.; *Chemical Transport Reactions*. Academic Press, New York and London, **1964**
 14. Sposito, G.; *The surface chemistry of Soils.*, Oxford University Press, New York, **1984**.
 15. Sparks, D. L.; (ed). *Soil Physical Chemistry.*, CRC Press, Boca Raton, FL. **1986**.
 16. Greenland, D. J., Hayes, M. B. H. *The chemistry of Soil Processes*. Wiley, New York, **1981**.
 17. Juhász, A.; *Építőanyag*. **1992**, 44, 2.
 18. Juhász, A. Z.; *Colloid Polim. Sci.* **1989**, 267, 1036.
 19. Konshin O. V. *Health Physics*. **1992**, 63/3, 291.
 20. Lakatos J., Lakatosné Sz. J.; *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1995**, 101, 517.
 21. Vogel H. J.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, 48, 365.
 22. Barrer R. M.; *J. Phys. Chem.* **1993**, 57, 35.
 23. Zhany R.; *Soil Sci.* **1995**, 160.1., 18.
 24. Crawford J. W. Verall S.; Young I. M.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, 48, 643.
 25. Bird M.R.A.; Dexter AR.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, 48, 633.
 26. Borkau, A.; Rungta, K. K.; *J. Colloid and Interface Sci.* **1992**, 154/1, 296.
 27. Buscall, R.; *J. Colloid and Interface Sci.* **1991**, 142/2, 414.
 28. Teorell.; *Disc. Faraday Soc.* **1956**, 21, 9.

29. Schögl, Rl. Z.; *Phys. Chem. M. F.* **1995**, 5, 73.
30. Varró T.; *Kandidátusi értekezés.* **1982**.
31. Koblingerné, B. E.; Szerbin, D.; Koblinger, L; Ugron, Á.; Stur, D. *Agrokémia és Talajtan.* **1995**, Tom. 44/1-2., 127.
32. Filep, Gy. *Soil Pollution.* Agricultural University of Debrecen, **1988**.
33. Kremper, R.; Filep, Gy.; *Agrokémia és Talajtan.* **1999**, 48, 321.
34. Glueckauf, E.; *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 34.
35. Fekete, Z.; *Talajtan és trágyázástan.* Mezőgazdasági Kiadó, Budapest. **1959**.
36. Stefanovics, P.; *Talajtan.* Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, **1981**.
37. H. van Olphen.; *An Introduction to Clay Colloid Chemistry.* A Wiley-Intersciens Publication New York, London, Sydney, Toronto. **1977**.
38. Karaborni, S.; Smit, B.; Heidug, W.; Urai, J.; E. van Ort. *Science.* **1996**, 271, 1102.
39. Swartzen-Allen Lee S.; Matijević, E.; *J. of Colloid and Interface Sci.* **1976**, 56, 159.
40. Swartzen-Allen Lee S.; Matijević, E.; *J. of Colloid and Interface Sci.* **1975**, 50, 143.
41. Randall, P.; Brace, R.; Matijević, E.; *J. of Colloid and Interface Sci.* **1974**, 48, 417.
42. Swartzen-Allen Lee S., Matijević, E.; *Chemical Previews.* **1974**, 74/3, 385.
43. Tombácz, E.; Szekeres, M.; Kertész, J.; Turi, L. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1995**, 98, 160.

-
44. Kuhn, A.; *Kolloidchemisches Taschenbuch*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1960**.
 45. Bostron, M.; White, M. D. *Soil Sci.* **1998**, *163*, 931.
 46. Joó, P. *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1996**, *102*, 25.
 47. Joó, P.; Fitch, A.; *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1997**, *103*, 365.
 48. Beck, A. J.; Johes, K. C.; Hayes, M. H. B.; Mingerlin, U.; *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behavior*, Royal Society of Chemistry, **1993**.
 49. Beckett, R.; (ed). *Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment*. Plenum Press, New York, London, **1990**.
 50. Buzágh, A.; *Kolloidika*. Akadémiai Kiadó, Budapest, **1951**.
 51. Fekete, Z.; *Agrokémia és Talajtan*. **1951**, *1*, 529.
 52. Németh, T.; *Talajok szervesanyagtartalma és nitrogénforgalma*. MTA. Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest, **1996**.
 53. Kumada, K.; *Chemistry of Soil Organic Matter*. Japan Scientific Societies Press, **1987**.
 54. Schnitzer, M. (ed) *Proc. Int. Symp. Soil Organic Matter Studies*. IAEA, Vienna, **1977**.
 55. Clapp, C. E.; Hayes, M. H. B.; *Soil Sci.* **1999**, *164/11*, 777.
 56. Gohs, K.; Schnitzer, M. *Soil Sci.* **1997**, *162/2*, 266.
 57. Swilt, R. S.; *Soil Sci.* **1999**, *164/11*, 790.
 58. Wershaw, R.; *Soil Sci.* **1999**, *164/11*, 803.
 59. Wandruszka von R.; *Soil Sci.* **1998**, *163/12*, 921.

60. Tombácz, E.; *Soil Sci.* **1999**, 164/11, 814.
61. Szalay, S. *MTA. Matematikai és Fizikai Osztályának közleményei.* Budapest, **1954**, IV-3, 257.
62. Almássy, Gy.; Szalay, S. *MTA. Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei.* Budapest, **1956**, 8/1, 339.
63. Szalay, S.; *Reprint from Zud Genera Conference.* Pergaman Press, London, P/1731-477.
64. Szalay, S.; *Hydrologiai Közlöny.* **1960**, 4, 293-297.
65. Schulten, H.R., Schnitzer, M.; *Soil Sci.* **1997**, 162/2, 115.
66. Birkett, J. W.; Jones, M. N.; Bryan, M. D.; Linens, F. R.; *Soil Sci.* **1997**, 48, 131.
67. Whang, G. S. T.; Kav M. M.; Huang, P. M. *Soil Science.* **1980**, 129/6, 333.
68. Szekeres, M.; Tombácz, E.; Ferenc, K.; Dékány, I. 7th. *Conference on Colloid Chemistry Proceedings.* Budapest, **1997**, 174.
69. Gosh, K.; Schnitzer, M.; *Soil Sci.* **1980**, 129, 266.
70. Chen, Y.; Schnitzer, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1976**, 40, 682.
71. Heil, D.; Sposito, G.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1995**, 59, 266.
72. Mori, S.; Horaide, M.; Atsusi, M.; *Anal. Chim. Acta.* **1987**, 193, 231.
73. De Mobili, M.; Chen, Y.; *Soil Sci.* **1999**, 164/11, 825.
74. Piccolo, A.; Nardi, S.; Concheri, G.; *Chemosphere.* **1996**, 33, 595.
75. Brian, E.; Davies, R. J.; *Nature.* **1963**, 4876, 216.
76. Senesi, N. *Soil Sci.* **1999**, 164/11, 841.

-
77. Swilt, R. *Soil Sci.* **1999**, *164/11*, 790.
 78. Zenghi, C.; Baoshan, X. *Soil Sci.* **1999**, *164*, 40.
 79. Datta, G.; Mukherjee.; *Indian. Chem. Soc.* **1970**, *47*, 11.
 80. Tombácz, E.; Ábrahám, J.; Szántó, F.; *Appl. Clay Sci.* **1990**, *5*, 265.
 81. Ren, Z. S.; Tombácz, E.; Rice, A. J.; *Phys Review E.* **1996**, *53*, 2980.
 82. Boynd, S. A.; Penell, K. D.; Ambriola, L. M.; *Soil Sci. Soc. Am.* **1995**, *59*, 1012.
 83. Tombácz, E.; Szekeres, M.; Baranyi, L.; Micheli, E. *7.th Conference on Colloid Chemistry Proceedings*, Budapest, **1997**, 184.
 84. Tombácz, E.; Gilde, M.; Ábrahám, J.; Szántó, F.; *Agrokémia és Talajtan.* **1986**, *35*, 341.
 85. Tombácz, E.; Gilde, M.; Ábrahám, J.; Szántó, F.; *Appl. Clay. Sci.* **1988**, *3*, 31.
 86. Tombácz, E.; Gilde, M.; Ábrahám, J.; Szántó, F.; *Appl. Clay. Sci.* **1990**, *5*, 101.
 87. Baranyai, F.; Fekete, A.; Kovács, I.; *A magyarországi talajtápanyagvizsgálatok eredményei.* Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, **1987**.
 88. Varadachari, C.; Mondal, A. H.; Ghosh, K.; *Soil. Sci.* **1995**, *159*, 185.
 89. Kodama, H.; Schnitzer, M.; *Soil Sci.* **1968**, *106*, 73.
 90. Schnitzer, M.; Kodama, H.; *Sci.* **1966**, *153*, 70.
 91. Sondi, J.; Milat, O.; Pravdič, V.; *J. Colloid and Interface Sci.* **1997**, *89*, 66.

92. Delfang, J.; Chardon, W. J.; Japenga, J.; *Soil Science*. **1999**, 164, 171.
93. Vermer, D. W. A.; Koopal, K. L.; *J. Colloid and Surf. Sci.* **1999**, 212, 176.
94. Heil, O.; Sposito, G.; *Soil. Sci. Soc. Am.* **1995**, 59, 266.
95. Ghosh, K.; Biswas, N. K.; Mondal, B.; *Agrokémia és Talajtan.* **1977**, 26, 3.
96. Sen, B. C.; *J. Indian Chem. Soc.* **1960**, 37, 1294.
97. Joó, P.; Antal, K.; *Colloids and Surfaces, A.* **1998**, 141, 365.
98. Krujakov M. S. Zhukkovitskii A. A.; *Pohl. Akad. Alauk. Sz. Sz. Sz. R.* **1953**, 90, 379.
99. Antal, K.; Joó, P.; *Magyar Kémiai Folyóirat.* **1999**, 49, 105.
100. Inzelt, G.; *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I-II.* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, **1999**.
101. Machna M. Susan; Alan Fitch.; *Mikrochimica Acta.* **1998**, 128, 1.
102. Fitch, A.; *Acces in Nanoporous materials* ed by Pinnavaina, T. J. Plenum Press, New York, **1995**.
103. Evans, H. D.; O'Connell, M. K.; Petersen, A. R.; Kelly, J. M.; *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 290.
104. Lee, A. S.; Fitch, A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4998.
105. Stein, A. J.; Fitch, A.; *Anal. Chem.* **1995**, 34, 1322.
106. Joo, P.; Fitch, A.; Mellian, S.; Macha, S.; in *Nanoparticles in Solids and Solutions*. 529. Kluwer Academic Publishers, **1996**.

-
107. Joo, P.; *Colloids and Surfaces*. **1990**, *49*, 29.
 108. Joo, P.; Lukács, M.; Szabó, O.; Antal, K. *Magyar Kémiai Folyóirat* közlésre elfogadva
 109. Ghosh, P. K.; Bard, A. J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5691.
 110. Joo, P.; Rafael R-A.; Párkányi, B. M.; Beszedá, I.; *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1996**, *102*, 83.
 111. Varró, T.; Gelencsér, J.; *Conference on Colloid Chemistry*. Eger, **1983**. Abstracts.
 112. Gelencsér, J.; *Egyetemi doktori értekezés*
 113. Hevesy, G.; Seith.; *W. Z. Physik*. **1929**, *56*, 790.
 114. Anderson, J. S.; Richards, J. R.; *J. Chem. Soc.* **1946**, 537.
 115. Zimen, K. E.; Johansson, G.; Hillert, M. J.; *Chem. Soc.* **1950**, 392.
 116. Lindner, R.; Johansson, G.; *Acta. Chem. Scand.* **1950**, *4*, 307.
 117. Varró, T.; Gelencsér, J.; Mádi, I.; *Izotóptechnika*. **1978**, *21*, 265.
 118. Varró, T.; Somogyi, G.; Varga, Zs.; Mádi I.; *Radiochimica Acta*. **1979**, *26*, 117.
 119. Varró, T.; Somogyi, G.; Mádi, I.; *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1981**, *87*, 441.
 120. Varró, T.; Somogyi, G.; Mádi I.; *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1981**, *87*, 450.
 121. Varró, T.; Somogyi, G.; Mádi I.; *J. Radional. Chem.* **1981**, *67*, 15.
 122. Varró, T.; Gelencsér, J.; *J. Radioanal. Chem.* **1983**, *79*, 179.

123. Varró, T.; Gelencsér, J.; *Izotóptechnika*. **1983**, 26, 18.
124. Varró, T.; Filep, G.; Rédly, L.; *Agrokémia és Talajtan*. **1985**, 3-4, 343.
125. Varró, T.; Kazó, B.; Kocsis, I.; Karuczka, A.; Mádi, I. *Agrokémia és Talajtan*. **1982**, 1-2, 47.
126. Varró, T.; *Colloids and Surfaces*. **1991**, 54, 61-74.
127. Heinz, B.; Kurt, B.; Wolfgang, S.; *Nuclear Tech.* **1982**, 59, 291.
128. Cremers, A.; Elsen, A.; De Preter, P.; Maes, A.; *Nature*. **1988**, 335, 247.
129. Smith, J. T.; Elder, D. G.; *Eur. Jour. Soil. Sci.* **1999**, 50, 295.
130. Cornell, R. M.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, 171, 483.
131. Vincekovič-Tilipovič, M.; Brečević, Lj.; Kraj, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1989**, 130, 155.
132. Siobán, S.; Muriel, R.; *Clays and Clay Min.* **1997**, 45, 251.
133. Frid, A. S.; Grakovsky, V. G.; *Pocsvovedenie*. **1988**, 2, 78.
134. Dumat, C.; Cheshire, M. V.; Fraser, A. R.; Shand, C. A.; Staunton, S. *Eur. J. of Soil. Sci.* **1997**, 48, 675.
135. Dennis, D. E.; *Clays and Clay Min.* **1980**, 28, 161.
136. Vandenbygart, A. J.; Protz, R.; McCabe, D. C. *Canadian J. Soil Sci.* **1999**, 79, 161.
137. Maes, E.; Iserantant, A.; Herbautus, J.; Delvaux, B.; *Eur. J. Soil. Sci.* **1999**, 50, 117.
138. Koushin, O. V.; *Health Physics*. **1992**, 63, 301.

-
139. Lüttge, U.; Higinbotham, N. *Transport in Plants* Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, **1979**.
140. Fer, S. H.; *Transport Accross Biological Membranes*. Pitman Publishing, Boston, **1981**.
141. Haraszty, A.; *Növényélettán és növénysszervezettan*. Tankönyvkiadó, **1976**.
142. Tukey, H. B.; Wittwer, S. H.; Bukovač, M. J.; *Collanci Riv. Agrochim.* **1962**, 6, 384.
143. Wittwer, S. H.; Teubner, F. G.; *Annual Rev. of. Plant-Phys.* **1959**, 10, 13.
144. Yamada, H.; Wittwer, S. H.; Bukovač, M. J.; *Plant Phys.* **1964**, 39, 28.
145. Skoss, D. J.; *Bot. Gazette.* **1955**, 9, 55.
146. Bukovač, M. J.; Wittwer, S. H.; *Plant Phys.* **1964**, 32, 428.
147. Varró, T.; Somogyi, G.; Najzer, M.; Mádi, I. *Izotóptechnika.* **1980**, 23, 229.
148. Varró, T.; Somogyi, G.; Bölcskei, A.; Mádi, I.; *Nucl. Track. Detection.* **1977**, 1, 181.
149. Varró, T.; Somogyi, G.; Mádi, I.; *XXII. Th. Int. Seminar on Autoradiography.*
150. Varró, T.; Somogyi, G.; *J. Radioanal. Chem.* **1981**, 67, 15.
151. Varró, T.; Győri, Z.; *Int. Agrophys.* **1987**, 3, 353.
152. Varró, T.; Gelencsér J.; Somogyi, G.; *Acta Biochim. Biophys. Hung.* **1987**, 22, 31.

153. Smith, C. R.; Epstein, E.; *J. Plant. Phys.* **1964**, 39, 338.
154. Evans, E. J.; Dekker, A. J.; *Soil Sci.* **1969**, 107, 175.
155. Tombácz, E.; Személyes közlés
156. Gyártó által kiadott műbizonylat
157. Gyártó által kiadott műbizonylat
158. Gyártó által kiadott műbizonylat
159. Gyártó által kiadott műbizonylat
160. Kövér, L.; Újhelyi, Cs.; Berényi, D.; Varga, D.; Kádár, J.; Kövér, A.; *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenomena.* **1978**, 14, 201.
161. Brahimi, B.; Lable, P.; Reverdy.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 267, 343.
162. Falaras, D.; Petridis. *J. Electroanal. Chen.* **1992**, 229, 243.
163. Joo, P.; Fitch, A.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 2681.
164. Joo, P.; Fitch, A.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 103, 2186.
165. Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry-Genesis-Composition, reactions* Wiley, New York, **1982**.
166. Fitch, A.; Du, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 30, 12.
167. Lui, H.; Amy, G. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1553.
168. Theng, B. K. G. *Formation and properties of clay-polimer complexes.* Elsevier, Amsterdam, **1979**.

-
169. Tombacz, E.; Meleg, E.; *Organic Geochemistry*. **1999**, *15*, 375.
170. Wershaw, R. L.; Laguno, E. C.; Leenheer, J. A. *Colloids Surf. A*. **1996**, *108*, 199.
171. Fitch, A.; Fausto C.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 257, 299.
172. Fitch, A.; Du, J.; Gan, H.; Stucki, J. W.; *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 607.
173. Joo, P.; *Colloids and Surf. A*. **1998**, *141*, 337.
174. Imre, L.; *Trans Farad. Soc.* **1937**, *33*, 571.
175. Wershaw, R. L.; Leenheer, J. A.; Sperline, R. P. et al. *Colloids Surf.* **1995**, *96*, 93.
176. Hayase, K.; Tsubota, H.; *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1983**, *47*, 1983.
177. Birkett, J. W.; Jones, M. M.; Bryan, N. D.; Livens, F. R. *Eur. Journal of Soil Sci.* **1997**, *48*, 131.
178. Kremmer, T.; Boross L. *Gélkromatográfia*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1974**.
179. Robert, M.; Venean, G.; Berrier J. *Soil Sci.* **1980**, *3*, 231.
180. Midlemann, S.; *The Flow of High Polimers* Interscience Publishers, **1975**.
181. Varadachari, G.; Mondal, A. H.; Ghosh, K.; *Soil Sci.* **1991**, *151*, 220.
182. Buzágh, A.; *Kolloidika*. Felsőoktatási Jegyzetellátó Vállalat, **1957**.
183. Danielli, J.F.; Pankhurst, K.G.A., Riddiford, A.D., *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*. Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles, **1958**.

184. Doby, G.; *Plant Biochemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest, **1965**, 3-110.
185. Konrad, M.; *Növények táplálkozása és anyagcseréje*. Mezőgazdasági Kiadó, **1976**, 4-80.
186. Farkas, G.; *Növényi Biokémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1984**, 3-35.
187. Szintes, V.; *Hormonális szabályzás, levéltrágyázás I-II*. Mezőgazdasági Kiadó, **1984**, 35-80, 48-63.
188. Surányi, I.; *A kukorica*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1955**, 5-110.
189. Országh, I.; Beck, M.; *Magyar Kémiai Folyóirat*. **1985**, 91, 165.
190. Antal, K.; Beck, M.; Keszthelyi, J.; Országh, I. *Eljárás perzselésmentes műtrágya kompozíciók előállítására*. T/56 388, 89. 09. 11. SzKV. **1991/8**. 1488.
191. Antal, K.; Joo, P.; Varró, T. *Kémiai Közlemények*. **1993**, 76, 235.
192. Antal, K.; Joo, P.; *J. Radioanal. and Nucl. Chem, Articles*. **1995**, 190, 251.
193. Boyer, D. D.; *The Enzymes*, 4. Academic Press, New York, **1960**, 247-256.
194. Boyton, D.; *Ann. Rev. Plant Physiology*. **1954**, 5, 31.
195. Chain, J. C.; *Proc. Am. Hort. Soc. Sci*. **1956**, 43, 548.
196. Hinswark, O. N.; Witwer, S. H.; Tukey, H. B.; *Plant. Physiology*. **1953**, 28, 70.
197. Webster, G. C.; Varner, J. E.; Gansa, A. N.; *Plant Physiology*. **1955**. 30. 372.

-
198. Muraközi, T.; *Mezőgazdasági lexikon*. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, **1958**.
 199. Tisdale, S. L.; Werner, L. M.; *A talaj termékenysége és a trágyázás*. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, **1966**.
 200. Zhou, Z.; Gunter, W. D. *Clays Clay Mineral*. **1992**, 40, 365.
 201. Jirgensons, B; Straumains.; *A Short Textbok of Colloid Chemstry*. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, **1962**.
 202. Jenkins, A. D.; *Colloid Chem. of Polimers*. 85-106.
 203. Flory, P. J.; Fox, G. T. J.; *Polimer Sci*. **1950**, 5, 1950.
 204. Kuhn, W.; Kuhn, H.; *Helv. Chim. Acta*. **1943**, 26, 1394.
 205. Huggins, M. L. J.; *Phys. Chem*. **1939**, 43, 439.
 206. Staudinger, H.; Sorkin, M.; *Ber. Deutch. Chem. Ges*. **1937**, 70, 2002.

FÜGGELÉK

Publikációs tevékenység

I. Lektorált tudományos közlemények

1. ** Zs. Bódi, **K. Antal**, J. Szabad:
Nonmutagen activity of the nitroprusside
Acta. Biol. Acad. Sci. hung. **1981**, 32, 61.
2. **K. Antal**, I. Bányai, M.T. Beck:
On the Effect of Cyanide Ion on the Reaction of
Pentacyanonitrosylferrate /2-/ with Cysteine
J. Chem.Soc. Dalton. Trans. 1985, 1191-1193.
3. L. Dózsa, **K. Antal**, M.T. Beck:
Inductive hydrogen formation in the oxidation of ascorbic acid
by nitrosylpentacyano-ferrate(II)
React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 1992,48, No.1, 273-278
4. * **Antal K.**, Joó Pál., Varró T.+:
Transzportfolyamatok vizsgálata levelekben radioindikációs
módszerrel
Kémiai Közlemények, **1993**, 76. kötet, 235-242. old.
5. * **K. Antal**, P.Joo:
Fast Methods for Detection of Transport Processes in Plant
Tissues by Radiotracing
J. Radioanal. and Nuclear Chem., Articles, **1995**, Vol 190, No.2,
251-256.

6. Á. Cseppentő, A. Ujfalusi, **K. Antal**, J. Szegi, J.Zs.Szabó, P. Kovács,
 A. J. Szentmiklósi: Long-lasting treatment with adenosine
 receptor antagonists: Effects on hypoxic tolerance and vascular
 responsiveness
 Acta Physiological Hungarica, Volume **1996**, 84 (3), pp. 183-
 184

7. A.J. Szentmiklósi, A.Ujfalusi, Á. Cseppentő, **K. Antal**, P. Kovács,
 J.Zs. Szabó:
 Regulation on purinoceptors in guinea pig pulmonary artery
 functional idenve
 Acta Physiological Hungarica, Volume **1996**, 84 (3), pp. 247-
 249

8. A. Ujfalusi, Á. Cseppentő, **K. Antal**. J.Zs. Szabó, P. Kovács, A.J.
 Szentmiklósi
 The effect of chronic diazepam tereatment on hypoxia-induced
 alternations in functional activity of guinea pig myocardium.
 Acta Physiological Hungarica, Volume **1996**, 84 (3), pp. 253-
 254

9. * P.Joo and **K. Antal**:
 Transport processes in clay and humate treated clay layer an
 electrochemical and radioabsorption survey.
 Colloids and Surfaces A, **1998**, 141, 365-377.

10. ** E. Varga, J. Szöllősi, **K. Antal**, P. Kovács and J. Zs. Szabó:
 Nonspecific membrane effects of CH-103: hydrophobicity,
 surface activity and membrane fluidity studies in comparison
 with propranolol and practolol.
 Pharmazie, **1999**, 54. 5. 380-383.

11. * **Antal K.**, Joó P.:
 Elektrokémiai és radiokémiai anyagtranszport vizsgálatok
 humáttartalmú montmorillonit és bentonit vékonyrétegekben.
 Magyar Kémiai Folyóirat, **1999**, 105, 49.

II. Közlésre beküldött illetve előkészített közlemények

1. ** Pal Berenyi, **K. Antal**,:
RÜSCH SL-Cath: Clinical Experiences and their Surface
Chemical ackground
Journal of Endourology (közlésre beküldve).
2. * Joó Pál, Őri Nóra, Lukács Marianna, **Antal Károly**:
Hidrofil és hidrofóbizált agyagásványfilmek átjárhatóságának
kinetikai vizsgálata elektrokémiai módszerekkel
Magyar Kémiai Folyóirat (közlés alatt)

III. Poszterek kivonatai

1. ** Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálata
A sejtosztódás farmakológiája IX/2 konferencia,
Hajdúszoboszló, **1980**.
2. ** Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálata
A sejtosztódás farmakológiája IX/2 konferencia,
Hajdúszoboszló, (Abstracts), **1980**.
3. ** Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
Lack of mutagenicity of sodium nitroprusside (NP)
*A sejtosztódás farmakológiája IX/2 konferencia, Magyar
Farmakológiai Társaság Kemoterápiai Szekciója*,
Hajdúszoboszló, (Abstracts), **1980**.
4. Dózsa L., **Antal K.**:
A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ bioutánzó reakciója
XXIII. Komplexkémiái Kollokvium, Szeged, 1985.

-
5. **Antal K.**, Bányai I., Beck M.T., Dózsa L.:
A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ vérnyomáscsökkentő hatása és annak kémiai alapjai
XX. Komplexkémiái Kollokvium, Esztergom, 1986.
 6. **K. Antal**, I. Bányai, L. Dózsa, M.T. Beck:
The reaction of Cystein with $\text{Fe/CN/}_5\text{NO}_2^-$ komplex
XXVI. I.C.C.C. 1986. Athens. Abstract of papers p.604.
 7. **K. Antal**, L. Dózsa, M.T. Beck:
Hydrogen evolution in oxidation of ascorbic acid by nitrosylpentacyano-ferrate/II/
XXVIII. I.I.I.C.C.C. Abstract of papers part.2. 1-67. (1990)
 8. **K. Antal**, M.T. Beck, L. Dózsa:
Hydrogen evolution in oxidation of ascorbic acid by nitrosylpentacyano-ferrate/II/
33rd. I.U.P.A.C. Congress Budapest Abstract of papers p. 2082 (1991)
 9. * **K. Antal**, P. Joó, T. Varró:
The transport processes on the corn leaf
6th Conference on Colloid Chemistry Balatonszéplak, September 16-19, 1992. Abstracts, 53.
 10. ** Varró T., **Antal K.**, és társai:
Komplex szerves műtrágyák előállítása hígtrágyák környezetkímélő csiramentesítésével
Környezetvédelmi kiállítás és konferencia Veszprém, 1993. március 2-11. Abstracts. 244. old.
 11. * **K. Antal**, P.Joó, T.Varró⁺:
The Transport Processes on the Corn Leaf
6th Conference on Colloid Chemistry Balatonszéplak. September 16-19, 1992. Proceedings, Budapest, 1993, 161-164

-
12. Attila Kovács, **Károly Antal**, and István Bányai:
Still on the Mechanism of the Reaction Between Nitroprusside and Cysteine
Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 93 Wilhelm-Kemp Congress Center Wiesbaden-Naurod (Germany) December 13-15, 1993. Programme and Abstracts.
13. ** **K. Antal**, Pál Berényi:
SL-Cath: Coated Indwelling Catheter Being More Resistant to Encrustation
Euromed'94 Innovation East Exposition and Congress Leipzig, Germany, 24-27 marsch, 1994. Programme
14. ** Lakatos Gy., **Antal K.**, Kiss M., Révész P., Tóth R.:
Cost effective Ecotoxicological Laboratory Experiments for Estimation of Treatment Efficiency in Case of Industrial Acidic astewater
„Fourth SETAC-Europe Congress” Brussels, Belgium, 11-14 april, 1994 Abstract Book
15. ** Lakatos Gy., **Antal K.**, Kiss M., Révész P., Szabó M., Tóth R.:
Ecotoxicological Laboratory Test Methods for Evolution of Acidic Wastewater and its Treatment
Internacional Society of Ecotoxicology and Enviromental Safety 3rd Meeting of Central and Eastern European Regional Section 14-19 May, 1994. Balatonaliga, Hungary '94. Programme and Abstracts
16. Szentmiklósi A.J., Ujfalusi A., Cseppentő Á., Nosztray K., Guba K., **Antal K.**, Szabó Zs.J.:
Multireceptoriális purinerg hatások pulmonális artérián
Magyar Élettani Társaság 59. Vándorgyűlése Budapest, 1994. július 10-13. Az előadások és poszterbemutatók összefoglalásai

17. ** Paul Berényi, **Károly Antal**:
About our clinical experiences with "Rüsch" silver coated
balloon catheters and their surface chemical background
XIth Congress of the European Association of Urology 13-16
July, **1994**, ICC Berlin. (Abstracts)
18. * **Károly Antal**, Pal Joo:
Fast Methods for Detection of Transport Processes in Plant
Tissues by Radiotracing
*Eötvös Workshops in Science: Nuclear Techniques in Structural
Chemistry August 31-September 4, 1994, Budapest, Hungary
Program & Abstracts*
19. Cseppentő Á., Ujfalusi A., **Antal Károly**, Szabó Zs. J., Szentmiklósi
A.J.:
Új hatásmechanizmus a prazosin farmakológiai effektusában
*A magyar Élettani Társaság 60. Vándorgyűlése. Előadások és
poszterbemutatók összefoglalásai Budapest, 1995. július 6-8.*
20. **K. Antal**, L Dózsa, I.Bányai, Á. Cseppentő, A. J. Szentmiklósi:
New approach for the vasorelaxant action of sodium
nitroprusside
*Regulation of myocardial contractility Crossroads in medicine
Debrecen 1995.* Hortobágy, July 7-10. 1995.
21. **K. Antal**, L Dózsa, I.Bányai, Á. Cseppentő, A. J. Szentmiklósi:
Baza farmaco-chimica a efectului vasorelaxant a nitroprusiatului
de sodiu. The pharmaco-chemical basis of the vasorelaxant
effect of sodium nitroprusside
*Conferinta nationala de farmacologie si terapeutica Oradea-
Baile Felix, Romania, 22-23 Septembrie, 1995.*
22. ** **Károly Antal**, Pal Joo:
Testing of an enzymatic urea-biosensor based on an ammonia-
selective membrane electrode
47th Annual Meeting of the ISE September 1-6, **1996** Veszprém-
Balatonfüred, Hungary (Abstracts)

-
23. A. Ujfalusi, Á. Cseppentő, **K. Antal**, A.J. Szentmiklósi:
Can diazepam influence the hypoxic tolerance of guinea pig myocardium?
5th Joint Meeting of Hungarian, Italian and Polish Pharmacological Societies 20-22 June **1996** Pécs, Hungary
24. Cseppentő Á., Ujfalusi A., **Antal K.**, Szabó Zs.J., Szentmiklósi A.J.,:
Action of chronic exposure to methylxanthines on hypoxia-tolerance and susceptibility to vasoactive substances
Joint Meeting of the Hungarian Physiological Society and The Romanian Society of Physiological Sciences Szeged, Hungary / June 30 - July 2, 1996 Timisoara, Romania / July 2-4, 1996
25. Szentmiklósi A.J., Ujfalusi A., **Antal K.**, Cseppentő Á., Szabó Zs.J.:
Prolonged treatment with adenosine receptor agonist and antagonist: Functional evidence for regulation of vascular adenosine receptor signaling mechanisms
Joint Meeting of the Hungarian Physiological Society and The Romanian Society of Physiological Sciences Szeged, Hungary / June 30 - July 2, 1996 Timisoara, Romania / July 2-4, 1996
26. ** **Antal K.:**
Rhusobium meliloti törzsek alkalmazkodása a DMSO-hoz
Magyar Kemoterápiás Társaság XI. Konferenciája. 1996. június 4 - június 6. Debrecen.
27. **Antal Károly**, Dózsa László, Szatmári Katalin, Szentmiklósi József:
A pectaciano-nitrozil-ferrát(II) és cisztein reakciótermékének előállítása NO forrás céljából.
Magyar Kemoterápiás Társaság XIII. Konferencia, Debrecen, 1998. jun. 2-5. Debrecen
27. **Antal Károly**, Dózsa László:
A vérnyomáscsökkentő nitroprusszid-nátrium / $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ / hatása Ehrlich Ascites sejtekre.
Magyar Kemoterápiás Társaság XII. Konferencia, Debrecen, 1997. jun. 3-6. Debrecen

29. **Antal K.:**

Dimetil-szulfoxidban oldott lipidek hatása az Ehrlich-Ascites növekedésére.

Magyar Kemoterápiai Társaság, XIV. Konferencia, Hajdúszoboszló, 1999. jun. 2-4.

IV. Előadások1. ** Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:

A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálata.

A sejtosztódás farmakológiája IX/2 konferencia, Hajdúszoboszló, 1980.

2. **Antal Károly**, Kasza András, Lakatos Gyula:

Új módszer a víz alatti fénymérésre

Magyar Hidrobiológiai Társaság Limnológiai Szakosztály, Budapest, 1983

3. Dózsa L., **Antal K.:**

A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ bioutánzó reakciója

XXIII. Komplexkémiái Kollokvium, Szeged. 1985.

4. **Antal K.**, Bányai I., Beck M.T., Dózsa L.:

A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ vérnyomáscsökkentő hatása és annak kémiai alapjai

XX. Komplexkémiái Kollokvium, Esztergom, 1986.

5. Ország István, **Antal Károly**

Aromás olajok mikrobiológiai lebontása

HUNVIROMENT '91 Budapest, 1991. 04. 22-24.

6. ** **Antal K.:**

Bioszenzorok tervezésének kolloid- és felületkémiái problémái

Szerves kondenzált anyagok tavaszi iskola Balatonszéplak, 1993. május 27-29.

7. ** **K. Antal**, Pál Berényi:
SL-Cath: Coated Indwelling Catheter Being More Resistant to Encrustation
Euromed '94 Innovation East Exposition and Congress Leipzig, Germany, 24-27 marsch, **1994**. Programme
8. ** Paul Berényi, **Karoly Antal**:
About our clinical experiences with "Rüsch" silver coated balloon catheters and their surface chemical background
XIth Congress of the European Association of Urology
13-16 July, **1994**, ICC Berlin.
9. * **Karoly Antal**, Pal Joo:
Fast Methods for Detection of Transport Processes in Plant Tissues by Radiotracing
Eötvös Workshops in Science: Nuclear Techniques in Structural Chemistry August 31-September 4, 1994, Budapest, Hungary
Program & Abstracts
10. * **Antal K.**, Joó P.:
Transzportfolyamatok élő- és élettelen kolloid rendsze-ekben.
MTA Kolloidkémiai Munkabizottság, Szeged, **1998**. október 29-30.

V. Dr. univ disszertáció

1. **Antal Károly**:
„A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ vérnyomáscsökkentő hatása és annak kémiai alapja”
Debrecen. **1985**.

VI. Szabadalmak

1. * **Antal Károly**, Beck Mihály, Keszthelyi István, Ország István:
Eljárás perzselésmentes folyékony műtrágya kompozíciók előállítására
T/56 388, 89.09.11. SzKV 1991/8. 1488.

2. ** **Antal Károly**, Ország István, Takács Zoltán:
Eljárás intenzív komposztáló oltóanyag előállítására és léptéknöveléses tenyésztésére
T/55 333, 89.11.17. SzKV 1991/5. 835.
3. ** **Antal Károly**, Beck Mihály, Nagy István Péter, Ország István:
Eljárás mikrobiológiai célokra alkalmas agar-agar készítmények előállítására
T/60 513, 90.08.03. SzKV 1992/9. 1706.
4. ** **Antal Károly**, Berényi Pál:
 Δ *Eljárás húgyutakba tartósan behelyezett, különböző katéterek és urétersínek felületére történő kőlerakódás megakadályozá-sára.*
T/66 124, 92.07.06. SzKV 1994/9. 1434.
5. ** **Antal Károly**, Jakab Ildikó:
Eljárás alifás és aromás szénhidrogén-tartalmú eleveniszapokon adaptált mikroorganizmusok koncentrátu-mának előállítására, amelyek alkalmasak olajos talajok, iszapok és hulladékok mikrobiológiai ártalmatlanítására és komposztálására.
T/68 161, 92.11.26. SzKV 1995/5. 763.
6. **Antal Károly**, Jakab Ildikó, Kállai Gábor, Ország István, Takács Zoltán:
Eljárás szilárd mikroorganizmus készítmény előállítására olajos iszapok, vagy talaj olajtartalmának lebontására és/vagy komposztálására.
207.692, 92.12.16. SzKV 1993/5. 876.

A *-gal jelöltek közvetlenül kapcsolódnak a disszertáció témájához.

A **-gal jelöltek kolloidkémiail témakörű munkák.

A Δ -al jelölt nemzetközi hasznosítás alatt.

A nem jelzettek – egyéb közlemények.

Transzportfolyamatok élő és élettelen porózus kolloid rendszerekben
Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományában

Írta: Antal Károly okleveles biológus

Készült a Debreceni Egyetem kémia doktori programja
(Makromolekuláris és felületi kémia alprogramja) keretében
Témavezető: Dr. Joó Pál

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2000.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2000.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok **Dr Joó Pálnak**, témavezetőmnek és konzulensemnek, hogy elindított ezen a kutatási vonalon, és munkámat figyelemmel követve mindenben támogatott, és tudásával segített a problémák megoldásában.

Köszönöm **Dr Borbély Jánosnak**, tanszékvezetőmnek, hogy kutatómunkámat figyelemmel kísérte, támogatta és biztosította a feltételeket.

Megköszönöm **Villás Ferencnek**, hogy hosszú évek tapasztalatainak birtokában nagyon sok gyakorlati tanáccsal látott el, és a kísérletek végrehajtásában nagy gondossággal segített.

Továbbá köszönetet mondok mindazoknak, akik önzetlenül, tanácsokkal segítették munkámat, vagy a kiegészítő mérések elvégzésével hozzájárultak az eredmények pontosabb értékeléséhez.

Megköszönöm **Édesanyámnak**, hogy türelmes megértéssel volt irántam.

Megköszönöm az **Iberhalt** házaspárnak, hogy a dolgozat összeállításában segített.