

# Ioncsere-folyamatok az agyagásványok „nanolaboratóriumában”

M. NAGY<sup>1</sup> Noémi

Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Imre Lajos Izotóplaboratórium, Egyetem tér 1. 4032 Debrecen, Magyarország

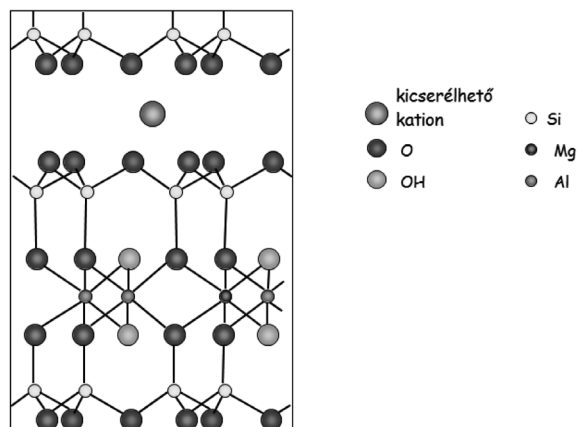
## 1. Bevezetés

Az ioncsere-folyamatokat a XIX. század közepén a talajokkal kapcsolatos kutatások során fedezték fel<sup>1-4</sup>. A talajok ioncserélő képességének jelentős részét a rétegrácsos szerkezetű aluminoszilikátok, az agyagásványok adják.

Az agyagásványok a magmás kőzetek földpátjainak bomlása során alakulnak ki, mállási helyükön vagy víz által elszállítva, legtöbbször tengeri üledék formájában keletkeznek, de a finom szemcsék leülepedhetnek mocsarakban, tavakban és folyómedrekben is. Alapvető szerkezeti egységeik a SiO<sub>4</sub>-tetraéderek és az AlOOH-oktaéderek, melyek összekapcsolódásának sokfélesége biztosítja az agyagásványok változatos szerkezetét, igen nagy számát. Jelentős kationcsere-kapacitása azoknak az agyagásványoknak van, ahol az oktaéderben a háromértékű kationt kétértékű kation (pl. magnéziumion, vas(II)-ion), ill. a tetraéderben a négyértékű szilíciumot háromértékű kation (pl. alumíniumion) helyettesíti. Ezen izomorf helyettesítések az aluminoszilikát vázat negatív töltésűvé teszik, amelyeket kicserélhető kationok semlegesítenek. Jelentős kationcsere-kapacitásuk van a szmektit típusú rétegszilikátoknak, melyek fontos képviselője a montmorillonit (1. ábra). A montmorillonitot fő komponensként tartalmazó agyagkőzetek a bentonitok, melyeknek igen sok mezőgazdasági, ipari, környezetvédelmi alkalmazása van<sup>5</sup>. A dolgozat bemutatja, hogy a kationcsere hogyan hat a montmorillonit szerkezetére, tulajdonságaira, milyen felhasználási lehetőségeket nyújt, illetve milyen problémákat vet fel.

Az agyagkőzetek ioncsere-folyamatainak vizsgálata során a következőkre kell figyelemmel lenni:

- Természetes anyagról lévén szó, az összetétel, a rétegtöltés és a kationcsere-kapacitás a lelőhellyel változik
- A kationcsere a rétegek közötti nagy elektrosztatikus térerejű zárt térben történik
- A rétegek közötti térben a hidratált kationok koncentrációja nagy
- Vízfelvétel hatására a rétegek duzzadnak; ennek mértéke függ a rétegek közötti kation milyenségétől
- a montmorillonit képlékeny és önterülő
- nagy fajlagos felülete miatt a kationcsere mellett adszorpció is lehetséges
- a rétegek közötti térben, a „nanolaboratóriumban” levő kationok, illetve egyéb adszorbeált anyagok kémiai reakciókban vehetnek részt, illetve azokat katalizálhatják
- a montmorillonit savas karakterű.

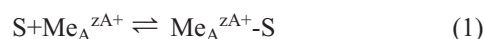


1. Ábra. A montmorillonit idealizált szerkezete

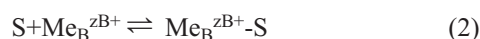
## 2. Az ioncsere kezelésének termodinamikai szemlélete

Az oldat/szilárd határfelületi ioncsere-folyamatok korrekt termodinamikai leírása azért nehéz, mert a folyamat heterogén rendszerben játszódik le és a jellemző mennyiségek függhetnek az ionok felületi móltörtjétől. Ezt a tényt a különböző modellek eltérő módon kezelik, pl. felületi aktivitási koefficiens, felületi elektromos munka, vagy felületi energia-eloszlási függvény alkalmazásával. Azonban ezek egyike sem mérhető meg közvetlen kísérleti úton, csak az ionok megoszlási adataiból becsülhető. A kísérleti adatokra legjobban illeszkedő modell azonban nem feltétlenül ad termodinamikailag értelmezhető eredményeket. Ugyanakkor sok közlemény nem foglalkozik a szorpciós mechanizmusok pontos értelmezésével. Ennek gyakori példája, amikor megállapítják, hogy ioncsere történik, majd erre adszorpciós modelleket alkalmaznak, így jelentés nélküli izoterma-adatokat és termodinamikai jellemzőket használnak a határfelületi jelenségek prognosztizálására.

Az adszorpciós modellek alkalmazása az ioncsere-re azért helytelen, mert az adszorpció a felület üres helyein történik, hajtóereje a felületi energia csökkentése. Pl. Z<sub>A</sub><sup>+</sup> pozitív töltésű Me<sub>A</sub> kation adszorpciója:

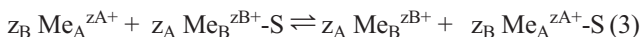


ahol S a felületi kötőhelyeket jelenti. Ha két vagy több anyag kötődik meg ilyen módon, kompetitív adszorpcióról beszélünk. Ilyen esetben a Z<sub>B</sub><sup>+</sup> töltésű Me<sub>B</sub> ion is adszorbeálódhat:



<sup>1</sup> tel/fax: 52 512900/22263, nagy.noemi@science.unideb.hu

Az ioncsere viszont már egy borított felületeken lejátszódó szubsztitúciós reakció:



Az adszorpciót (4), a kompetitív adszorpciót (5) és az ioncseret (6) leíró izoterma-egyenletek rendre:

$$c/a = (c+K)/z \quad (4)$$

$$c_A/a_A = (c_A + K_A + K_A c_B/K_B)/z \quad (5)$$

$$c_A/a_A = (c_A + K_A c_B/K_B)/z \quad (6)$$

ahol  $c$  a szorbeálódó anyag koncentrációja az egyensúlyi oldatban,  $a$  az egységnyi felületen felhalmozódott anyagmennyiség,  $z$  a felületi aktív helyek száma (maximális kapacitás),  $K$  a megkötés erősségét jellemző paraméter.

A kompetitív adszorpció és az ioncsere izotermák közötti látszólag kicsi különbségre ( $K_A$  az (5) egyenlet jobb oldalán) Boyd és munkatársai<sup>6</sup> már 1947-ben felfigyeltek, ezt azonban csak matematikai elhanyagolással értelmezték. A (6) ioncsere izoterma a tömeghatás törvényéből levezethető<sup>7-10</sup>. Homovalens kationcsere egyensúlyi állandója:

$$K_{B,A} = (a_A \cdot c_B) / (a_B \cdot c_A) \quad (7)$$

Ioncsere esetén minden cserehely ( $z$ ) betöltött, vagyis

$$z = a_A + a_B \quad (8)$$

Innen az  $a_B$ -t kifejezve és behelyettesítve a (7)-be kapjuk:

$$K_{B,A} = (a_A \cdot c_B) / ((z - a_A) \cdot c_A) \quad (9)$$

Ekvivalens matematikai átalakítások után:

$$c_A/a_A = (c_A + c_B/K_{B,A})/z \quad \text{és} \quad K_{B,A} = K_B/K_A \quad (10)$$

Tehát a (6) egyenlettel megegyező egyenlethez jutottunk, ami igazolja, hogy az ioncsere izoterma és a tömeghatás törvénye egymásba átalakítható. Hasonlóan elvégezhetők a heterovalens ioncsere vonatkozó átalakítások is.

### 3. Kalcium-nátrium ioncsere

Az agyagásványok rétegek közötti terében domináns kicserélhető kationként leggyakrabban a nátrium- vagy a kalciumion fordul elő. Ha az agyag tengervízben keletkezik, akkor nyilván a nátriumionok vannak döntő többségben. A felszín alatti vizekkel érintkezve azonban ezek könnyen kicserélődnek kalciumionokra, mivel a kétértékű kalciumion erősebben kapcsolódik a negatív rétegtöltéshez, mint az egyértékű nátriumion. A Kárpát-medencei bentonit-előfordulások uralkodó kationja a kalciumion.

A nátrium- és a kalcium-kationcsere hatását legszembeszököbben a talajoknál tapasztaljuk<sup>11</sup>. A nátriumionban gazdag szikes talajok termőképessége messze elmarad a kalciumionot tartalmazó, például mezősi talajoktól. Ennek oka a két forma duzzadási képességében keresendő. Míg száraz állapotban a Na-montmorillonit rétegek közötti tere vízmolekula-réteget tartalmaz, addig a Ca-montmorillonit

kétfőt. Ha azonban korlátlanul áll rendelkezésre víz, akkor a nátrium-montmorillonit akár száraz térfogatának több mint tízszeresére is duzzadhat. A kalciumionoknál a kétértékű ionok és a rétegtöltés erősebb elektrosztatikus vonzása miatt ez az érték jóval kisebb, mindössze kétszeres-háromszoros érték. A nátrium-montmorillonitnak ez a nagymértékű duzzadása, ill. kiszáradása okozza a szikes talaj repedezését, ill. vízzáróvá teszi azt. Ugyanakkor a duzzadás következtében a rétegek eltávolodnak egymástól, az elektrosztatikus térerősség erősen lecsökken, a rétegek egymáson elcsúszhatnak, önterülő tulajdonságot tapasztalunk. A nátriumionot tartalmazó agyagok vizes környezetben csúsznak, amit az építkezéseknél célszerű figyelembe venni.

Az egyes felhasználásoknál a nátrium-kalcium-agyagok közötti különbségeket hasznosítják. Például a nátrium-bentonit vízzáró tulajdonsága miatt hulladéktárolók szigetelőrétegeként alkalmazzák. Ha a helyben előforduló agyag kalcium-formájú, akkor szódázással, vagyis nátrium-karbonát adagolásával a kalcium-karbonátot kicsapják, a rétegek közötti térbe így nátriumionok kerülnek. Ugyanígy készítik elő a fűróiszapként használt agyagot is, ahol a rétegek csúszását, a képlékenységet használják ki.

### 4. Egyéb kationok cseréje

Kutatásaink során számos kationcserélt montmorillonitot előállítottunk<sup>12-30</sup>, melyek közül néhányat a fényképét a 2. ábrán mutatjuk be.



2. Ábra. Kationcserélt bentonitok

A talajok, ill. bentonit domináns ionjain ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ -ion) kívül esszenciális mikroelemek ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), geológiai indikátorok ( $\text{Y}^{3+}$ , lantanoidaionok), és szennyező ionok ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ), radioaktív szennyező ionok ( $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{134,137}\text{Cs}^+$ ,  $^{45}\text{Ca}^{2+}$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $^{212}\text{Pb}^{2+}$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{131}\text{I}^-$ )<sup>31-33</sup> kationcseréjét vizsgáltuk. Előállítottunk várhatóan katalitikus hatást mutató kationcserélt bentonitokat ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn(II,IV)}$ ,  $\text{Ce(III,IV)}$ ,  $\text{Pd(0,II)}$ )<sup>24, 34</sup>. A koncentrációmérést általában radioizotópos nyomjelzős módszerrel végeztük, amely nagy érzékenysége miatt az igen kis koncentrációk (hordozómentes oldatok) használatát is lehetővé teszi.

A kationcsere tanulmányozása lehetővé teszi a kőzetekben, talajokban lejátszódó folyamatok vizsgálatát, információt adnak a kationok kémiai állapotáról, szorpciós és transzport-folyamatairól, az agyag szerkezetének változásáról a kationcsere hatására, illetve megteremtik annak lehetőségét, hogy megvizsgáljuk, milyen kémiai reakciók mennek végbe a montmorillonit rétegek közötti terében.

### 5. Az agyagok mint szigetelőrétegek

Mint a 3. fejezetben már említettük, a bentonitot használják hulladéktárolók ágyazati rétegeként. Jó vízzáró tulajdonsága miatt a nátrium-bentonitot részesítik előnyben. A nagy aktivitású nukleáris hulladék tárolásánál lehetőségként merül fel a bentonit alkalmazása. Ennél a hulladéktípusnál azonban a zárórétegek több tízezer évig kellene biztosítani azt, hogy a radioaktív nuklidok ne kerüljenek kölcsönhatásba a bioszférával. Ilyen hosszú idő távlatában elképzelhetetlennek tűnik, hogy a bentonit ne nedvesedjen át és ne szorbeálja a felszín alatti vizekben és a nukleáris hulladékban levő két-, ill. háromértékű kationokat is.

Az agyagok szigetelő tulajdonságát első közelítésben a pórusrendszer, ill. nedves állapotban az abban levő vízfórmák aránya határozza meg. Bentonitban háromféle vizet különböztetünk meg<sup>35</sup>:

- a montmorillonit rétegek közötti terében levő víz, tartalmazza a permanens negatív töltést semlegesítő kicserélhető kationokat; az anionok innen kizáródnak
- a szemcsék külső felületein levő elektromos kettősréteg vize, amelyben dominálnak a kationok
- szabad pórusvíz: kationok és anionok ekvivalens mennyiségben találhatók.

Az anionok és a kationok eltérő úton mozognak a bentonitban: a kationok mindhárom víztípusban jelen lehetnek, az anionok viszont lényegében kizáródnak a rétegek közötti vízből és az elektrosztatikus kettős réteg vízében is kisebb a koncentrációjuk, mint a kationoké. A bruttó migrációs együttható a háromféle pórusban való migrációból adódik össze<sup>36</sup>:

$$D_{tot} = x_p g_p D_p + x_s g_s D_s + x_i g_i D_i \quad (11)$$

ahol  $x_p$ ,  $x_s$  és  $x_i$  a migráló ion relatív mennyisége az adott útvonalon,  $g_p$ ,  $g_s$  és  $g_i$  az útvonalak geometriai faktora,  $D_p$ ,  $D_s$  és  $D_i$  az ionok látszólagos migrációs együtthatói az útvonalakon,  $p$ ,  $s$  és  $i$  jelentik a pórusvizet, a külső felületeken, ill. a rétegek közötti térben levő vizet. Anion esetén a rétegek közötti teret kizárják:  $x_i=0$ .

Ezen kívül a kationok kicserélődhetnek a montmorillonit rétegek közötti terében levő kationokkal, mozgási sebességük ebből kifolyólag csökken.

Mivel a rétegek közötti kation minősége nagy hatással van a montmorillonit duzzadására, ebből következően a vízfórmák arányára is. Az utóbbi időkben több közlemény foglalkozik a

vízfórmák arányát befolyásoló tényezőkkel, az anionok és a kationok migrációja közötti különbségekkel nátrium-bentonitban. A migrációs modellek a száraz bentonit porozitását ( $\epsilon$ ) és sűrűségét ( $\rho$ ), valamint a migráló kation megoszlási együtthatóját ( $K_d$ ) alkalmazzák. A látszólagos migrációs együttható ( $D_a$ ) kifejezése kationra<sup>37</sup> ill. anionra<sup>38</sup>:

$$D_a = \epsilon \Psi D_0 / (\epsilon + \rho K_d) \quad (12)$$

$$D_a = \epsilon D_p = \epsilon D_0 / \Phi^2 \quad (13)$$

ahol  $D_0$  az ion diffúziós együtthatója tiszta vízben,  $\Psi$  alak tényező,  $\Phi$  bolyongási tényező,  $D_p$  az ion diffúziós együtthatója a pórusvízben.

A reális, sőt már a laboratóriumi kísérleti rendszerekben is a bentonit nedves, a rétegek közötti nátriumionok pedig egyéb, nagyobb töltésű kationra cserélődhetnek. Az 1. táblázat a klorid- és a céziumion migrációs együtthatóit mutatja be különböző rétegek közötti kationt ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , lantanoidaionok) tartalmazó bentonitban.

	$D_a$ (m <sup>2</sup> /s)	
	Cl <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>
Na-bentonite	1.15E-11	3.07E-13
Ca-bentonite	6.32E-12	3.07E-13
Fe(III)-bentonite	4.30E-12	9.27E-13
Mean of seven rare earth bentonites	5.34E-12	2.28E-13

**1. Táblázat.** Klorid- és a céziumion migrációs együtthatóit mutatja be különböző rétegek közötti kationt ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , lantanoidaionok) tartalmazó bentonitban (a migrációs együttható hibája  $\pm 10\%$ )<sup>39</sup>

Az 1. táblázat adataiból látható, hogy a kicserélhető kation elsősorban a kloridionok migrációjára van hatással, mivel nátrium-bentonitban a montmorillonit duzzadása lényegesen nagyobb mértékű, megnő a rétegek közötti víz aránya. A rétegek nagy távolsága miatt a rétegek közötti az elektrosztatikus térerősség lecsökken, tehát már nem tartható fent az a közelítés, hogy az anionok a rétegek közötti térből teljesen kizáródnak. A nagy víztérfogat miatt változik az ionerősség és ezzel az elektromos kettősréteg vastagsága/térfogata, az ionok eloszlása az elektromos kettősrétegben. A kloridion migrációs együtthatója a nátrium-bentonitban mintegy kétszerese az egyéb kationcsereelt bentonitban mért értékeknek. Tehát nedves állapotban a nátrium-bentonit szigetelőképesége az anionokat tekintve kedvezőtlenebb.

A céziumion szorpciós erőssége a bentonit felületén olyan nagy ( $K_{\text{Cs,Ca}} \sim 30$ ), hogy felülírja az egyéb hatásokat. Kivételt képez a Fe(III)-bentonit, ahol a rétegek közötti térben kialakuló oxid-, hidroxid-réteg eltömi a rétegek közötti teret<sup>22,23</sup>, ezáltal csökkentve a céziumion szorpcióját.

## 6. Reakciók a rétegek közötti térben

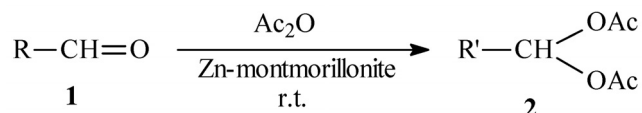
### 6.1. Katalitikus hatások

Az agyagok felületén lejátszódó szorpció következtében a molekula szerkezete és kémiai kötése megváltozhat, ami katalitikus hatást idézhet elő. Az agyagásványok sok szerves reakcióban katalizátorként vesznek részt, gyakran termék-, alak- és regioszelektivitást mutatnak. A reakciókörülmények enyhék, a katalizátor szűréssel elválasztható, nincs szüksége szerves oldószerek használatára. Így alkalmasak az ún. zöld kémiai eljárásokban.

A katalitikus aktivitás fő oka a Brönsted- és Lewis-savasság. A Brönsted-savasság a terminális hidroxil-csoportoktól és a híd oxigénektől ered. A savi erősség a kicsérélhető kationok minőségével változik, mivel a rétegek közötti kationokhoz koordinált vízmolekulák disszociációja erős Brönsted-savasságot okoz. A Lewis-savasság oka a nem teljesen koordinált  $Al^{3+}$ - és  $Fe^{3+}$ -ionok jelenléte a rácsszéleken. A savasságra gyakorolt hatásokon kívül a rétegek közötti térben, sőt a kristályrácsban levő kationok is különböző oxidációs állapotban lehetnek jelen (pl.  $Fe^{2+}$  vagy  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  vagy  $Mn(IV)^{22-24,40}$ ), tehát redoxreakciókat is katalizálhatnak. A rétegek közötti térbe kationcserével bevihető a szerves kémiában használt sók kationjai (pl.  $Zn^{2+}$ ), amelyek szokásos hatásukat ott is kifejtik.

Az agyagközeteket természetes vagy módosított formában egyaránt alkalmazzák<sup>41-47</sup>. A kémiai módosítások fő célja a katalitikus aktivitás növelése. Egyik formája a savas kezelés, mely a rács roncsolása révén a rácsszéli, nem teljesen koordinált ionok mennyiségét növeli. Másik lehetőség a már említett kationcsere folyamat. A szervetlen ionokon kívül szerves kationok (tenzidok, polimerek) is beépíthetők a rétegek közötti térbe, amelyek méretüktől és a rétegek közötti térben való elhelyezkedésüktől függően a rétegeket egymástól eltávolítják. Ha fém-oxigén láncok képzésére (is) alkalmas kationt (pl. alumínium-, cirkónium-, króm-, vas-, lantanoida-ionok, fémorganikus komplexek) viszünk a rétegek közötti térbe, majd a mintákat hőkezeljük, akkor kapjuk a mikro- vagy mezopórusos szerkezetű pillérezett agyagokat<sup>48</sup>.

Kationcserélt bentonit katalitikus hatását a 1,1-diacetátok előállítására aromás aldehidekből a Zn-bentonit esetén mutatjuk be<sup>34</sup>:

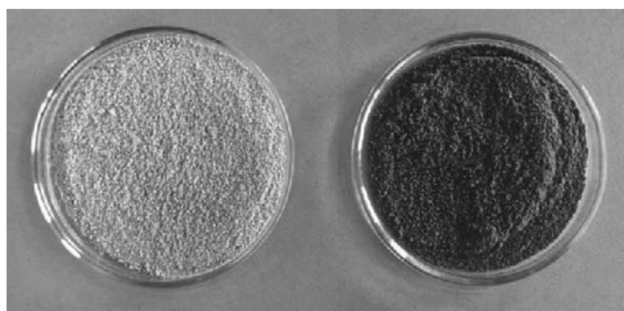


2. Táblázat. Aldehyd-1,1-diacetátok (2) előállítása aromás aldehidekből (1) Zn-bentonit katalizátorral<sup>34</sup>

Szubsztrát	Termék	Idő h	Ho- zam %	Olvaspont. °C	
				kísérleti	közölt
R	R'				
Ph	Ph	24	>99	43-43.5	43-45
2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-AcOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	>99	101-103	103-104
4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-AcOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	>99	89-90	93-95
3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-AcOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	>99	82-83	
2,4-(HO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-(AcO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	24			148
3,4-(HO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,4-(AcO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	48	>99	128-130	131
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120	>99		64-65
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	>99	92-95	
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	>99	118-121	125

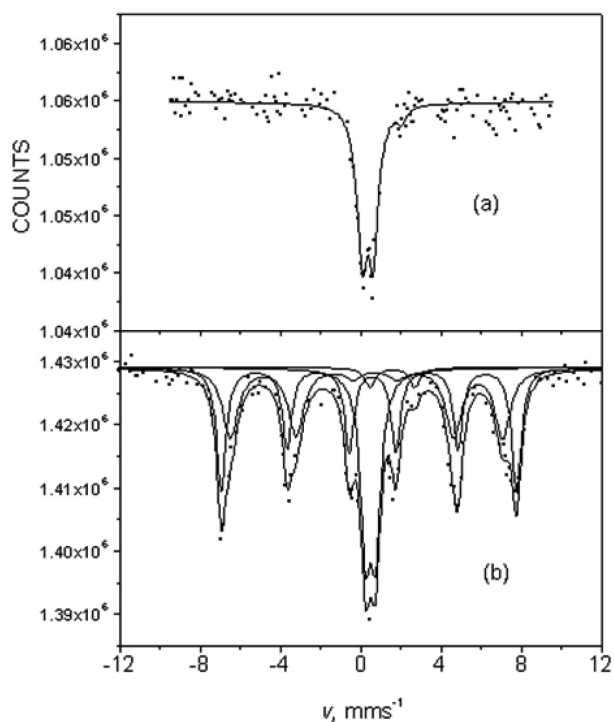
### 6.2. Redoxfolyamatok és hidrolízis

A rétegek közötti térben levő kationok a levegő oxigénjével reagálva oxidálódhatnak, illetve a rétegek közötti tér vizével hidrolizálhatnak. Előbbire példa a Mn(II)-ionok lassú átalakulása hármás és négyes oxidációs állapotúvá, melyet szemléletesen mutat a mangán-bentonit megbarnulása<sup>22,40</sup> (3. ábra).



3. Ábra. Friss és régi mangán-bentonit

A hidrolitikus folyamat a vas(III)-ion esetén figyelhető meg, amelynek bevitele a rétegek közötti térben már maga is problematikus. Mint az jól ismert, a vas(III)-ionok csak viszonylag savas pH-n tarthatók meg hidratált ionként; ekkor azonban vas(III)-sót acetonban oldunk és ezt az oldatot reagáltatjuk a bentonittal, akkor a rétegek közötti kationokat vas(III)-ionokra cserélhetjük. A rétegek között azonban víz van, így a vas(III)-ionok ott is hidrolizálnak és oxid-hidroxid nanoréteget képeznek. Ennek jelenlétét Mössbauer-spektrum igazolja, melyben a megjelenő szextet alegalább a Kurie-cellának megfelelő méretű vas(III)-oxid-hidroxid nanorészecskékre utal<sup>23,24</sup> (4. Ábra).



4. Ábra. Bentonit Mössbauer spectrumai (74 K)  $\text{FeCl}_3$  acetonos oldatával való kezelés előtt (a) és után (b)

### 6.3. Csapadékképződés a rétegekzi kationokkal

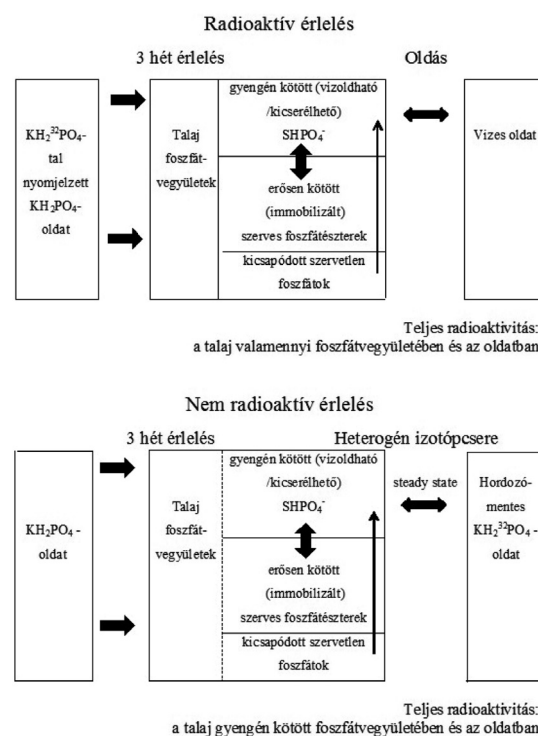
Ha a rétegekzi tér olyan kationt tartalmaz, amely a vele érintkező oldatban levő anionnal csapadékot képez, akkor az oldatból az anion megkötődhet. Ennek példája a lantan-bentonit alkalmazása foszfátion megkötésére, és ezzel a vizek eutrofizációjának csökkentésére.

### 7. Az ioncsere különleges esete: heterogén izotópcseré

Létrehozhatunk ioncsere-t úgy is, hogy a két cserélő ion ugyanazon elem eltérő tömegszámú izotópjai, ill. összetett ion esetén ilyen tartalmaz. Ilyenkor kémiai folyamat nincs, a csere szabadentalpia változását egyedül az elegyedési entrópia növekedése adja. Egyensúlyi folyamatok igen kis mennyiségű radioaktív indikátor segítségével úgy vizsgálhatók, hogy az egyensúlyt nem zavarjuk meg.

A talajok tápanyagforgalmát alapvetően befolyásolja a talajoldatban levő makro- és mikrotápanyagok koncentrációja, amelyet a talaj szilárd fázisa és a talajoldat közötti kölcsönhatások határoznak meg. Ezek a kölcsönhatások döntőek lehetnek egy olyan tápanyag esetén, mint a foszfátion, amely erősen kötődik bizonyos talajalkotókhoz; csapadékot képez különböző kationokkal és reagál a talaj szerves alkotórészeivel (5. ábra). A foszfát és bizonyos talajalkotók reakciói lassúak, steady-state állapotra vezetnek. Ilyen állapotban a talajalkotók és a talajoldat kölcsönhatásai, a talajoldat foszforkoncentrációja és közelekképpen a foszfátrágyák hatékonysága a foszfát kémiai állapotainak megoszlásától függ. Az optimális trágyázás feltétele a vízoldható/kicserélhető foszfát mennyiségének, valamint a foszfát deszorpció- ill. cseresebességének ismerete a talaj és a talajoldat között

steady-state állapotban. A heterogén izotópcseré folyamatban a gyengén kötött, kicserélhető foszfátion-mennyisége meghatározható, valamint a steady-state csere sebessége<sup>49</sup>.



5. Ábra. Foszfátionok reakciói talaj radioaktív és inaktív foszfátionokkal való érlelés során, valamint az azt követő oldási és heterogén izotópcseré folyamatban<sup>49</sup>

### 8. Az agyagásvány rácsszerkezetének átalakulása a kationcsere következtében

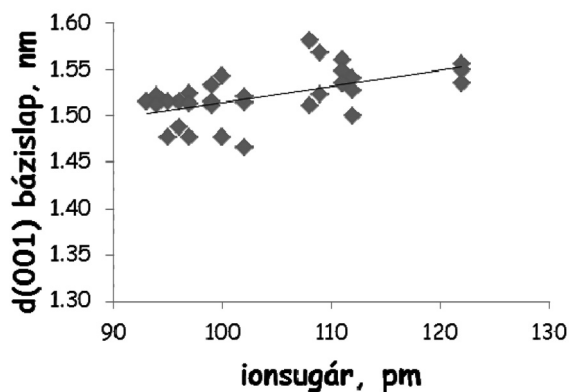
A kationcsere következtében a rétegekzi tér mérete és a rács szerkezete egyaránt megváltozhat.

A rétegekzi tér változása röntgendiffrációval, a  $d(001)$  bázislap megváltozásán keresztül követhető. Az egyértékű kationok esetén légszáraz állapotban a montmorillonit rétegekzi térben egy molekularéteg víz található. Ilyenkor kb. 1,2 nm bázislap-távolságot mérünk. Kétértékű ionok esetén a vízrétegek száma kettő, a jellemző bázislap-távolság 1,5 nm. Háromértékű ionok (Fe(III), Al(III), ritkaföldfémionok) esetén ez az érték kicsit nagyobb, 1,6 nm-ig is megnőhet és függ a kation sugarától. A 6. ábrán a ritkaföldfém-montmorillonitok bázislap távolságát mutatjuk be a lantanoida kation sugarának függvényében.

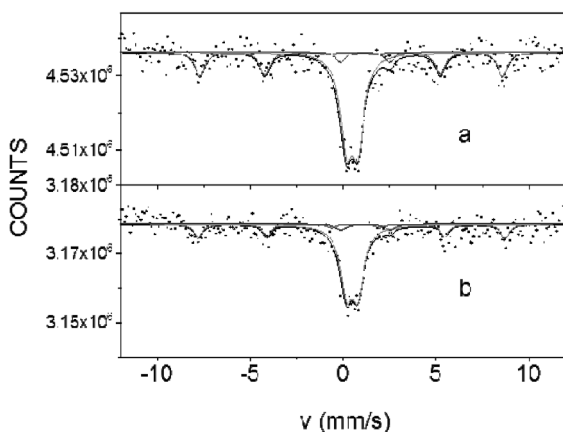
Izgalmas kérdés, hogy a kationcsere milyen hatással van az aluminoszilikát vázra. Talajkémiai ismeret, hogy káliumionok cseréjének hatására a montmorillonit illitté alakul át, ami azért következik be, mert a káliumionok beférnek a rács üres helyeire, ezáltal ott fixálódnak, a kationcsere-képesség erősen lecsökken. Hasonló jelenséget figyeltek meg lítiumionok esetén is.

Újabb kutatásaink azt mutatták, hogy a háromértékű ritkaföldfém-ionok közül a lantan-, a cérium- és a gadolíniumion esetén a kationcsere-kapacitást meghaladó

mennyiségű szorpció történik, tehát a rétegek közötti téren túl más kötőhelynek is lenni kell. Ezzel egy időben a Mössbauer spektrumban olyan mágneses felhasadás fordul elő, ami a rétegek közötti térben vas-oxid-hidroxid jelenlérére utal (7. ábra)<sup>30</sup>. Mivel a természetes kalcium-bentonitban ilyen nem tapasztalunk, feltételezzük, hogy a rács oktaéderes pozícióiból kerülhet át a vas a rétegek közötti térbe.



6. Ábra. A ritkaföldfém-montmorillonitok bázislap távolsága a lantanoida kation sugarának függvényében



7. Ábra. Lantán-bentonitok 78K-en felvett Mössbauer-spektrumai. La-tartalom:  $3.9 \times 10^{-4}$  mol/g (a) és  $2.9 \times 10^{-4}$  mol/g (b)<sup>30</sup>

### Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok mindazoknak a munkatársaknak, akik ezekben a kutatásokban segítettek: Kuzmann Ernőnek, Földvári Máriának, Kovács-Pálffy Péternek, Kónya Péternek, Kristály Ferencnek, Beszedá Imrénének, Kálmán Erikának, Papp Katalinnak, Keresztes Zsófiának, Antus Sándornak, Jakab Mártának, Papp Istvánnak, Baranyai Edinának, Kovács Eszter Máriának, Buzetzky Dórának, Molnár Ákos Máténak, és még sok-sok kedves hallgatónak. Külön köszönet illeti Kónya Józsefet, akivel már több mint három évtizede dolgozunk együtt.

### Összefoglalás

A rétegrácsos szilikátok egyik meghatározó tulajdonsága az ioncserélő-képesség. Ez akkor jelentős mértékű, ha az aluminoszilikát-kristályrácsban olyan izomorf helyettesítések vannak, amelyek a szerkezetnek állandó negatív rétegtöltést adnak. Egyik legfontosabb képviselőjük a montmorillonit agyagásvány, melyben a rétegek közötti tér „nanolaboratóriumban” jelenlévő kationok cseréje, és az ezt kísérő kémiai reakciók alapvető szerepet játszanak az előfordulás helyén és felhasználásukban egyaránt.

Közleményünkben bemutatjuk az ioncsere reakciók kezelésének új termodinamikai szemléletét; az ioncsere hatását a mechanikai, duzzadási és migrációs tulajdonságokra; az ioncsere szerepét a montmorillonit-tartalmú kőzet, a bentonit pórusrendszerére és az ionok migrációjára, amely a hulladéktárolók szigetelőképességének kulcskérdése; az agyagok katalitikus hatását, annak módosítását kationcsere-folyamatokkal; a rétegek közötti térben levő ionok oxidációs, hidrolitikus reakcióit, a kationcsere által agyagok használatát anionok megkötésére; a kationcsere kísérő szerkezeti változásokat; illetve az ioncsere különleges formájának, a heterogén izotópcserének a felhasználását a talajok foszforforgalmának vizsgálatában.

### Hivatkozások

- Thomson, H.S. *J. Royal Agricult. Soc. Engl.* **1850**, 11, 68.
- Way, J.T. *Royal Agricult. Soc. Engl.* **1850**, 11, 313.
- Way, J.T. *Royal Agricult. Soc. Engl.* **1852**, 13, 123.
- Way, J.T. *Royal Agricult. Soc. Engl.* **1855**, 15, 491.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (eds) *Handbook of clay science*, 3<sup>rd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam **2008**.
- Boyd, G. E., J. Schubert, and A. W. Adamson. *J. Am. Chem. Soc.* **1947** 69, 2818-2829. <https://doi.org/10.1021/ja01203a064>
- Nagy, N.M., Kónya. *J. Interfacial chemistry of rocks and soils*, Taylor and Francis, **2009**. <https://doi.org/10.1201/9781420091335>
- Kónya, J., Nagy, N.M. *Per. Pol. Chem. Eng.* **2009**, 53, 55-60. <https://doi.org/10.3311/pp.ch.2009-2.04>
- Kónya, J., Nagy, N.M.: *Adsorption* **2013**, 19, 701-707. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9495-6>
- Nagy, N.M., Kovács, E. M., Kónya, J. *Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, 308, 1017-1026. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4536-0>
- Kónya J., Filep Gy. *Agrokémia és Talajtan* **1975**, 24, 382-394, **1978**, 27, 65-76, **1978**, 27, 345-356.
- Földvári, M., Kovács-Pálffy, P., Nagy, N.M., Kónya, J. *J. Thermal Analysis* **1998**, 53, 547-558. <https://doi.org/10.1023/A:1010105828289>
- Nagy, N.M., Kónya, J. *Colloids and Surfaces* **1988**, 32, 223-235. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80018-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80018-0)
- Kónya, J., Nagy, N.M., Szabó, K. *Reactive Polymers* **1988**, 7, 203-209. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-6989\(88\)90141-9](http://dx.doi.org/10.1016/0167-6989(88)90141-9)
- Kónya, J., Nagy, N.M., Högföldt, E. *Acta Chem.Scand.* **1989**, 43, 612-614. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.43-0612
- Kónya, J., Nagy, N.M. *Colloids and Surfaces* **1998**, 136, 297-308. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00362-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00362-2)

17. Kónya, J., Nagy, N.M., Király, R., Gelencsér, J. *Colloids and Surfaces* **1998**, 136, 309-317.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00363-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00363-4)
18. Nagy, N.M., Kónya, J. *Colloids and Surfaces* **1998**, 137, 231- 242. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00381-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00381-6)
19. Szántó, Zs., Papp, L., Kónya, J., Nagy, N.M., Lengyel, Zs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, 241, 45-49.  
<https://doi.org/10.1007/BF02347288>
20. Nagy, N. M., Kónya, J. *Reactive Polymers* **1992**, 17, 9-13.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0923-1137\(92\)90564-I](http://dx.doi.org/10.1016/0923-1137(92)90564-I)
21. Nagy, N. M., Kónya, J., Budai, T. *Colloids and Surfaces* **1998**, 138, 81-89.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00383-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00383-X)
22. Nagy, N.M., Komlósi, A., Kónya, J. *J. Coll. Interface Sci.* **2004**, 278, 166-172.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.035>
23. Komlósi, A., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Nagy, N.M., Kubuki, S., Kónya, J. *Hyperfine Interactions* **2006**, 166, 643-649. <https://doi.org/10.1007/s10751-006-9335-0>
24. Komlósi, A., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Nagy, N.M., Kubuki, S., Kónya, J. *Clays Clay Miner.* **2007**, 55, 91-97  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550107>
25. Kónya, J. Nagy, N.M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 288 (2011) 447-454  
<https://doi.org/10.1007/s10967-010-0968-8>
26. Nagy, N.M., Kónya, J., Urbán, Z. *Colloids and Surfaces* **1997**, 121, 117-123.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03844-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03844-7)
27. Nagy, N. M., Kónya, J., Kónya, I. *Colloids and Surfaces* **1998**, 137, 243-252.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)80006-X)
28. Nagy, N. M., Kónya, J., Beszedá, M., Beszedá, I., Kálmán, E., Keresztes, Zs., Papp, K. *Proc. Colloid Polym. Sci.* **2001**, 117, 117-19.
29. Nagy, N. M., Kónya, J., Beszedá, M., Beszedá, I., Kálmán, E., Keresztes, Zs., Papp, K. *J. Coll. Interface Sci.* **2003**, 263, 13–22.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00284-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00284-4)
30. Kuzmann, E., Singh, L. H., Garg V. K., de Oliveira, A. C., Kovács, E. M., Molnár, A. M., Homonnay, Z., Kónya, P., Nagy, N. M., Kónya, J. *Hyperfine Interact.* **2016**, 237, 1-8.  
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1225-5>
31. Nagy, N. M., Kónya J., Wazelischen-Kun, Gy. *Colloids and Surfaces* **1999**, 152, 245-250.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00832-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00832-2)
32. Nagy, N.M., Kónya, J., Földvári, M., Kovács-Pálffy, P. *Czech J. Phys.* **2003**, 53, A103–111.  
<https://doi.org/10.1007/s10582-003-0016-9>
33. Nemes, Z., Nagy, N.M., Kónya, J. *J. Radioanal. Nucl. Chemistry* **2005**, 266, 289-293.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-005-0906-3>
34. Nagy, N.M., Jakab, M.A., Kónya, J., Antus, S. *Appl. Clay Sci.* **2002**, 21, 213–216.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00066-2)
35. Bradbury, M.H., Baeyens, B. *Journal of Contaminant Hydrology* **2003**, 61, 329-338.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00125-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00125-0)
36. Kozaki T., Liu, J., Sato, S. *Physics and Chemistry of the Earth* **2008**, 33, 957–961.  
<https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.05.007>
37. Kozaki, T., Saito, N., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H. *Journal of Contaminant Hydrology* **1998**, 35, 67-75.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00116-8)
38. Tournassat, C., Appelo, C.A.J. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, 75, 3698-3710.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.001>
39. Nagy, N.M., Kónya, J. *Radioanal. Nucl Chem* **2013**, 298, 1519-1526. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2682-9>
40. Kónya, J., Nagy, N. M., Földvári, M. *J. Thermal Anal. Calorimetry* **2005**, 79, 537-543.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-005-0576-y>
41. Theng, B.K.G. *The chemistry of clay-organic reactions.* London: Adam Hilger **1974**
42. Theng, B.K.G. *Clay-activated organic reactions.* In International Clay Conference 1981. Developments in Sedimentology, eds. van Olphen, H., Veniale, F. **35**:197-238. Amsterdam: Elsevier. **1992**
43. Solomon, D.H., and D.G. Hawthorne. *Chemistry of pigments and filter.* New York: Wiley **1983**.
44. Laszlo, P. *Science* **1986**, 235, 1473-1477.  
<https://doi.org/10.1126/science.235.4795.1473>
45. Laszlo, P. *Accounts of Chemical Research* **1986**, 19, 121-127. <https://doi.org/10.1021/ar00124a004>
46. Adams, J.M., and R.W. McCabe. *Clay minerals as catalysts.* In *Handbook of clay science 3<sup>rd</sup> ed.*, eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, 541-581. Amsterdam: Elsevier, **2008**.
47. McCabe, R.W. *Clay chemistry.* In *Inorganic Materials, 2<sup>nd</sup> ed.*, eds. D.W. Bruce, and D. O'Hare, 313-376. Chichester: Wiley **1996**.
48. Bergaya, F., A. Aouad, and T. Mandalia. *Pillared clays and clay minerals.* In *Handbook of clay science 3<sup>rd</sup> ed.*, eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, 393-421. Amsterdam: Elsevier **2008**.
49. Kónya, J., Nagy, N.M. *Soil and Tillage Research* **2015**, 150, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.01.002>

### Ion exchange processes in the “nano laboratory” of clay minerals

A basic feature of layer silicates is the cation exchange. Layer silicates having isomorphic substitutions providing permanent negative layer charge have great cation exchange capacity. An important mineral is montmorillonite, its interlayer space can be considered as a “nano laboratory”; the cation exchange in this lab plays an important role both in nature and applications.

When studying ion exchange processes in clays the aspects have to be taken into consideration as follows:

- All the composition, layer charge, and cation exchange capacity changes site by site
- The cation exchange occurs in a closed space with high electrostatic strength
- High concentration of the hydrated cations in the interlayer space
- The layers are swelling by water uptake; the swelling is determined by the identity of the cations in the interlayer space
- the main mineral component, montmorillonite is plastic and forms tactoid structure
- adsorption is possible because of the high specific surface area
- the cations and other compounds in the interlayer space can react, and act as catalysts
- montmorillonite is strongly acidic.

During thermodynamic studies of the ion exchange, we have to take into account that the ion exchange is not adsorption because the adsorption takes place on the free sites of the sorbent, while ion exchange is the equivalent change of the ions already present on the sorbent. To do this, the law of mass action and the sorption isotherms are shown to be equivalent.

The identity of the cation in the interlayer influences the mechanical, swelling, and migration properties. In nature, sodium or calcium ions are present; the differences can be well seen in case of salty (sodium exchanged) and forest soils (calcium exchanged). These cations, however, can be exchanged another cations, such as micro nutrients of plants, polluting cations.

The role of cation exchange in the formation of pore system in bentonite rock is an important problem during the waste disposal. The interlayer cation influences mainly the migration of anion because of the differences in swelling and as a result the portion of interlayer water. The cesium cation sorption, however, is so strong that overcomes all other effects.

The interlayer cations and the other adsorbed species can take place in chemical reactions or can catalyze them. As an example of catalysis, the production of 1,1-diacetates is shown from aromatic aldehydes catalyzed by zinc-bentonite.

The chemical reactions (oxidation, hydrolysis, precipitation) of the interlayer cations can also be occurred. The oxidation of manganese(II)-bentonites to manganese(III,IV)-bentonites takes place in air at ambient temperature, the reaction is very slow, needs some years. Iron(III) ions can be encapsulated into the interlayer space from acetone solution. After the cation exchange, iron(III) ions hydrolyze with the interlayer water, producing an iron oxide, hydroxide nano layer.

When the interlayer cation can precipitate with an anion, the sorption of anion occurs in the interlayer space. For example, lanthanum exchanged bentonite is used for the sorption of phosphate ion, decreasing the eutrophication of groundwater.

The cation exchange can change the structure of the clay. The (001) basal spacing of montmorillonite depends on the ionic radius of rare earth cations. Moreover, the structure of crystal lattice can be changed, as published for the lanthanum cation exchange.

A special case of ion exchange is heterogeneous isotope exchange when only the mass numbers of the exchanging ions are different. This reaction is controlled by the increase of mixing entropy. This method was used to study the phosphate metabolism in soils; the ratio of weakly and tightly soluble phosphate, as well as the exchange rate under steady-state conditions can be determined.