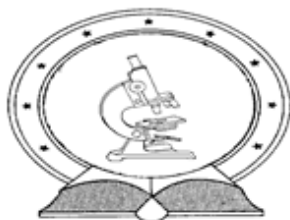


DE TTK



1949

Lantanoida-bentonitok előállítása, szerkezeti és felületi jellemzésük

doktori (PhD) értekezés

Kovács Eszter Mária

Témavezető: Dr. Nagy Noémi

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2019

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Kémiai Tudományok Doktori Iskola K/4 programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2019. szeptember

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Kovács Eszter Mária doktorjelölt 2015- 2018 között a fent megnevezett Doktori Iskola K/4 programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2019. szeptember

a témavezető aláírása

Lantanoida-bentonitok előállítás, szerkezeti és felületi jellemzése

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében a kémiai tudományágban

Írta: Kovács Eszter Mária okleveles anyagkutató

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok doktori iskolája

(Makromolekuláris és felületi kémia programja) keretében

Témavezető: Dr. Nagy Noémi

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Lázár István

tagok: Dr. Trócsányi Zoltán

Dr. Környei József

A doktori szigorlat időpontja: 2018. július 16.

Az értekezés bírálói:

.....

.....

A bírálóbizottság:

elnök:

tagok:

.....

.....

.....

Az értekezés védésének időpontja: 2019.

Köszönetnyilvánítás

Prof. Dr. M. Nagy Noémi egyetemi tanárnak, témavezetőmnek hálával tartozom munkám során nyújtott irányításáért, tanácsaiért, és türelméért. Segítségéért és értékes tanácsaiért köszönettel tartozom Prof. Dr. Kónya Józsefnek.

Hálával tartozom egykori munkatársamnak, Nemes Zoltánnak a gyakorlati tanácsaiért, és a kísérleti segítségért Gombosné Németh Éva vegyésztechnikusnak. Továbbá Buzetzky Dóra Beáta tudományos segédmunkatársnak biztató szavaiért. Szeretnék még köszönetet mondani a BSc, MSc hallgatóimnak munkájukért.

Hálás vagyok szerető családomnak és páromnak töretlen biztatásukért.

Hálával tartozom a röntgendiffrakciós mérésekért Dr. Kovács-Pálffy Péternek és Dr. Kónya Péternek továbbá Dr. Kristály Ferencnek.

Dr. Erdélyiné Dr. Baradács Eszternek és Dr. Cserháti Csabának hálával tartozom a pásztázó elektronmikroszkópiás mérésekért.

Prof. Dr. Kuzmann Ernőnek és Prof. Dr. Homonnay Zoltánnak is köszönettel tartozom a Mössbauer-spektroszkópiás mérésekért.

Dr. Baranyai Edinának és Harangi Sándornak az ICP-OES mérésekért is hálával tartozok.

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. Továbbá köszönöm az OTKA (NKFIH 120265) támogatását is.

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. A bentonit, mint agyagkőzet keletkezése és néhány tulajdonsága.....	4
2.1.1. A montmorillonit szerkezete	6
2.2. Lantanoidák tulajdonságai	11
2.2.1. A lantanoidák geológiája	11
2.2.2. Lantanoidák kémiai és fizikai tulajdonságai.....	13
2.2.3. A lantanoidák felhasználása	15
2.3. Áttekintő irodalom a bentonit felületkezelésére és felhasználására vonatkozóan	17
2.4. Célkitűzés.....	24
2.5. Radionuklidok a természetben.....	25
2.5.1. A ³⁶ Cl keletkezése	27
2.5.2 A ¹³⁷ Cs keletkezése és előfordulása a környezetben	27
2.6. Radioaktív nyomjelzés.....	28
2.7. Ioncsere folyamatok egyensúlya szilárd/elektrolitoldat rendszerekben..	28
2.8. Radioaktív izotópok migrációja	31
2.9. Munkám során alkalmazott analitikai módszerek.....	32
2.9.1. Röntgenfluoreszcenciás analízis	32
2.9.2 A pásztázó elektronmikroszkópiás elemzés (SEM).....	34
2.9.3 Röntgendiffrakciós elemzés.....	34
2.9.4 Gamma-spektrometria	35
2.9.5. Folyadékszcintillációs spektrometria.....	36
2.9.6. Mössbauer – spektroszkópia	36
3. Kísérleti körülmények és vizsgálati módszerek	37
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek.....	37
3.1.1. Kalcium(II)-bentonit jellemzése	39

3.2. Kísérleti eljárások	40
3.2.1. Lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációjának meghatározása	40
3.2.2. Kationcserével módosított bentonitok előállítása	40
3.2.3. Kationcserélt lantanoida-bentonitok kalcium-, vas- és lantanoidaion-tartalmának meghatározása XRF módszerrel.....	41
3.2.4. Kationcserélt-bentonitok felületi képének és lantanoidaion, vasion elemeloszlási térképének felvétele SEM módszerrel	44
3.2.5. Módosított Ln-montmorillonitok d(001) bázislap távolságának meghatározása	45
3.2.6. A Ca-bentonit és a La-bentonit Mössbauer- spektrumai	45
3.2.7. Lantanoida- és vasion anyagmérleg az ioncsere során	46
3.2.8. A csere folyamatot befolyásoló tényezők keresése	47
3.2.9. La ³⁺ -ion szorpció kinetikai vizsgálata Ca-bentoniton	49
3.2.10. Cézium(I)-ion szorpciója Ln-bentonitokban	49
3.2.11. A ³⁶ Cl és a ¹³⁷ Cs migrációs együtthatóinak meghatározása	50
4. Kísérleti eredmények és értékelésük	52
4.1. Lantanoidaion-, kalciumion- és vasion- koncentrációi a szilárd fázison kationcsere következtében	52
4.2. Kationcserélt-bentonitok SEM felvételei, valamint a La és a Fe elemeloszlási térképe (EDX vizsgálatok)	55
4.3. Módosított Ln-montmorillonitok d(001) bázislap távolságának meghatározása.....	58
4.4. Ca- és La-bentonit Mössbauer- spektrumainak értelmezése.....	61
4.5. Ioncsere utáni lantanoida- és vasion anyagmérleg.....	62
4.6. A pH és a preparáció során használt Ln-koncentráció, mint a csere folyamatot befolyásoló tényezők	65
4.7. La ³⁺ szorpció kinetikai vizsgálata Ca-bentoniton	72
4.8. Cézium(I)-ion szorpciója Ln-bentonitokban.....	78
4.9. ³⁶ Cl-ion és a ¹³⁷ Cs ⁺ -ion migrációja Ln-bentonitokban	80
5. Összefoglalás.....	85

6. Summary	88
7. Irodalomjegyzék	90
8. Függelék	109
8.1. Defíníciók	109
8.2. Jelölés/rövidítés jegyzék	110

1. Bevezetés

A földtani képződmények, talajok, kőzetek esszenciális alkotókövei a természetnek. A földkéregben előforduló ásványok között a legfiatalabb alkotók az agyagok, agyagkőzetek. Az agyagokat, agyagkőzeteket nevezhetjük a XXI. század anyagának, hiszen bővelkedünk bennük, olcsó és környezetbarát anyagok. Két fő jellemző teszi érdekessé az agyagokat: (1) elérhetőségük, és (2) rendkívüli tulajdonságaik. Az agyagkőzetek határfelületi reakciói nélkülözhetetlen szerepet játszanak a földtani képződményekben lejátszódó folyamatok leírásában. A határfelületi folyamatok vizsgálatára a montmorillonit különösen alkalmas, mivel tulajdonságai kellően ismertek és nagy a kationcserélő képessége. A környezetszennyezéssel járó ártalmas következmények tanulmányozása is fontos a határferületi folyamatok megértésén túl, olyan elemek megkötődésének vizsgálatán keresztül, amelyek a talajban nem, vagy csak kis mennyiségben fordulnak elő. A XXI. század egyik kiemelt hulladékkezelési problémája a radioaktív hulladékok kezelése és tárolása. Tekintettel arra, hogy a bentonit földtani-, illetve mérnöki gátak anyagaként mint záróréteg, széles körben használatos természetes anyag, értekezésemben a bentonit agyagkőzetek szerkezeti érdekességein túlmenően foglalkozok a radioaktív hulladékok kezelésével és földalatti tárolásának problémáival is.

Értekezésemben háromértékű lantanoidaionokkal kationcserélt bentonitok sajátosságait vizsgálom, amelynek okát a következőkben foglalom össze.

A lantanoidaionokat általában petrogenetikai nyomjelzőként használják a Föld belső geodinamikai vizsgálataiban során. A kutatók a nyolcvanas évek elejétől napjainkban is, a Ln-kat használják felszíni folyamatok geokémiai

nyomkövetőjeként. A Ln mintázatot a felszín alatti vizek keverésének kémiai nyomkövetőjeként (Johannesson és mtsai, 1997; Crocket és mtsai, 2018), a talajok dinamikájának nedves trópusi régiókban történő vizsgálatához (Braun és mtsai, 1998; Lui és mtsai, 2019) és a részecskék tengervíz-oszlopban való tartózkodási idejének felméréséhez (Tachikawa és mtsai, 1999; Mestre és mtsai, 2019) is használják. A Ln-ák másik alkalmazási területe a nukleáris hulladékok tárolására és ártalmatlanítására vonatkozik. Ezen elemek visszatartási mechanizmusainak vizsgálata jelentős azon okból, hogy a javasolt helyek alkalmasak-e a nukleáris hulladékok geológiai elhelyezésére. A várható elhelyezési helyek vizsgálatában gyakran tekintik a háromértékű lantanoidaionokat az aktinoidaionok (pl.: Am^{3+}) kémiai homológjaként (Chapman és Smellie, 1986; Lundberg, 2018). Az agyagásványokról ismert, hogy rendkívül hatékonyak a radionuklidok visszatartásában, és ezeket gyakran javasolják befogadó ásványként a jövőbeli nukleáris hulladéklerakásban (pl.: Meunier és Velde, 1998; Schindler és mtsai, 2015).

Tekintettel a felszíni folyamatok összetettségére, fontos megérteni azokat a mechanizmusokat, amelyek befolyásolhatják a lantanoida mintákat. Oldatban lévő Ln-koncentrációt befolyásolhatják a komplexképző reakciók, az anionos ligandumok, az oldódása/kicsapódása azoknak az ásványoknak, amelyek szerkezetükben Ln-ionokat tartalmaznak vagy kötnek meg, valamint redoxreakciók és a Ln-ák megkötődése az ásványokon vagy szerves szilárd fázisokon.

Az agyagásványok nagy fajlagos felületük és természetes felszíni környezetben való bőségük miatt rendkívül fontosak a megkötődés szempontjából (Awwiller és Mac, 1991). Az elmúlt 40 évben kísérleti vizsgálatokat végeztek az agyagásványok és a Ln-ák kölcsönhatásának

feltárására. Ezek a tanulmányok a szorpciós mechanizmusok különböző aspektusaira összpontosítottak:

- a szorpciós mechanizmusok visszafordíthatatlanságára (Bonnot-Courtois és Jaffrezic-Renault, 1982; Miller és mtsai, 1983; Takahashi és mtsai, 2006),
- az agyag szerkezetébe történő migrációra (Miller és mtsai, 1982; Ling és mtsai, 2017),
- a kationcserélő képességgel való kapcsolatra (Olivera és mtsai, 1988; Dinali és mtsai, 2019.),
- a rétegek közötti kationok természetére (Maza-Rodriguez és mtsai, 1992; Slaný és mtsai 2019),
- a háttér-elektrolitokkal való versenyre (Berger, 1992; Dinali és mtsai, 2019.),
- a pH hatásra (Bruque és mtsai, 1980; Laufer és mtsai, 1984; McBride, 1980; Awad és mtsai, 2019.),
- valamint a huminsavval történő komplexképződésre (Takahashi és mtsai, 1999; El-Sayed A. E. M. és mtsai, 2019.).

A közzétett adatok azonban gyakran különböznek egymástól, és nehéz összehasonlítani a különféle kísérleti protokollok eredményeit. Ezenkívül a kísérleteket általában egyetlen lantanoidaionnal végzik. A Ln szorpcióról rendelkezésünkre álló adatok nem teszik lehetővé a végleges következtetések levonását. Nem ismeretes, hogy a Ln szorpció a sorozat frakcionálódásához vezet-e, vagy sem, és keveset tudunk a fémkationok és az agyagszerkezet közötti kémiai kötések természetéről, esetleges agyagszerkezeti változásairól.

A szerkezeti változások tanulmányozása elengedhetetlen a bentonit agyagközet felhasználása előtt. Ezért értekezésem nagyobb részében

szerkezetmeghatározó műszeres vizsgálatokat alkalmazok. Lantanoida-bentonitokon szorpciós és migrációs kísérleteket végeztem különböző ionokkal, radioaktív nyomjelzéssel, figyelemmel kísérve a lantanoida-agyag és radionuklid-agyag kapcsolatát.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A bentonit, mint agyagkőzet keletkezése és néhány tulajdonsága

A bentonitot nagy mennyiségben a montmorillonit agyagásvány képezi. Definíció szerint a bentonit olyan kőzet, amelynek a montmorillonit tartalma nagyobb 50%-nál. Az agyagkőzetek¹ között a bentonitnak fontos szerepe van, melyet sok helyen használnak a gyakorlatban eltérő okkal; kihasználva a megfelelő katalitikus és felületi tulajdonságait.

A szmektitek² nagyon különböző környezetben (talajok, mállási kérgék, óceánok, hidrotermális aktivitás) képződnek geológiai kortól függetlenül. Elsősorban az epigén vagy hidrotermális aktivitás útján keletkeznek, leginkább oldódási-kicsapódási mechanizmussal, amelyben a vulkáni üveg jelentős szerepet játszik (Caballero és mtsai, 1992). Általában az idő és a hőmérséklet fokozza a szmektit alakulását, miközben a Mg^{2+} vezérli a növekedését. A szmektit Mg^{2+} hiányában üvegből képződik szilárd fázisú kémiai reakcióval, így dioktahedrális szmektitet kapunk. Ebből elsősorban a Fe^{3+} -ban gazdag nontronit, valamint az Al^{3+} -ban gazdag montmorillonit-beidellit ásvány keletkezik. Feltételezhetően Mg^{2+}

¹ Agyagkőzet, olyan kőzet ami egy adott agyagásvány mellett más szennyező ásványokat is tartalmaz (pl.: kaolinit, illit, csillám, kalcit stb.).

² Szemektit: a szilikát osztályhoz, azon belül a rétegszilikátok alosztályához tartozó 2:1 rétegződésű (TOT típusú) agyagásvány csoportok elnevezése, ami lehet dioktaéderes (montmorillonit, beidellit, nontronit) és trioktaéderes (szaponit) rétegződésű agyagásvány is.

jelenlétében közvetlen csapadékképződéssel szaponit alakul ki (Fiore és mtsai, 2000).

A montmorillonit leginkább szilikátásványokból alakul ki lúgos közegben, víz hatására. Keletkezhet savanyú, intermedier és bázisos magmatitokból egyaránt. Montmorillonitosodásra kifejezetten képesek az üreges kőzetek. Ez akkor játszódik le könnyen, ha nagy a kőzet, illetve a kőzetet alkotó vulkáni üveg kötött víz tartalma. Hazánkban a harmadidőszaki, főleg savanyú vulkáni kőzetek könnyedén alakulnak át részben vagy egészben montmorillonittá (Varjú, 1966).

Halmirolitikusnak nevezik a hidrogenetikus bentonitosodást, ami tulajdonképpen a kőzet víz alatti elbomlását jelenti. Ez tengerben is és tóban is megtörténhet. Az agyagásványosodás permanens, és azok a bentonit telepek, amelyek így képződtek, nagy kiterjedésűek. A halmirolízis (Hummel, 1922) fogalma téves, mert értelmezése alapján kizárólag a tengeri képződmények tartoznak bele a fogalomba. Jóval széleskörűbb Nemezc (1973) hidrogenetikus definiálása, hiszen a vulkáni tufákból folyóvízi, tavi, csökkent sós vízi, normál sós vízi és hipersalin körülmények között képződött bentonitok is értelmezhetők általa.

A bentonit tulajdonságai közül kiemelkedő pl. a nagy duzzadási hajlam, kis vízleadás, nagy fajlagos felület, nagy kationcsere-kapacitás, nagy viszkozitás. Hazánkban nagyobb részt Ca-bentonit és kisebb részt Mg-bentonit területek találhatóak. A bentonit nagyon változatos lelőhelyenként, de egy lelőhelyen belül is. A bentonit bármilyen felhasználásának feltétele, hogy homogén minőségű legyen. Ezt az előbb említettek miatt nem egyszerű teljesíteni.

Istenmezejéről kiváló minőségű derítőföld-bentonitot bányásztak az 50-es-70-es években. A sugárzó anyagok migrációjának gátlására is

alkalmazható a bentonit, és a nukleáris környezetvédelemben a nagy adszorpciós és ioncsere képességét használják ki (Varjú, 1966) (ld. 2.3. fejezet, 2.3. táblázat).

2.1.1. A montmorillonit szerkezete

Az agyagásványok a szilikátokon belül a rétegszilikátok közé tartoznak. Szemcseméretüket tekintve általában kisebbek 2 μ m-nél. Alakjukat ismerve lehetnek lemez, pálcika, vagy tű alakúak.

SiO₄⁴⁻ tetraéderek alkotják a rétegszilikátok szerkezeti alapját, ami polimerizáció során [Si₂O₅]²⁻ tetraédes réteget alakít ki. A Si-tetraéder szennyező központi kationja lehet pl. Fe³⁺, Al³⁺. Két negatív töltésfeleslege van az oxigén atomok nem kötött, szabad elektronjai miatt, amihez oktaédes réteg tud legtöbb esetben kapcsolódni, így létrehozva a TO rétegződésű ásványokat. Tehát az oktaédes réteg a másik alap építőeleme a szerkezetnek, amelynek központi ionja Mg²⁺ vagy Al³⁺, a csúcspontokon pedig OH⁻, illetve O²⁻-ionok vannak (Egerer, 1999; Nemezc, 1973). Feltételezve az oktaédes réteg Al³⁺- középponti ion tartalmát, Al(OH)₃ fogja felépíteni a réteget. Az oktaédes szerkezetek lehetnek trioktaédesek (brucit-szerű elrendezés), vagy dioktaédesek (gibbsit-szerű elrendezés) attól függően, hogy két vegyértékű (Fe²⁺, Mg²⁺) vagy három vegyértékű (Al³⁺, Fe³⁺) kationok vannak az oktaéderek középpontjában. A két vegyértékű kationok esetén a szilikát tetraéderláncok egyensúlya úgy alakul ki, hogy az oktaédes pozíciók folyamatosan betöltöttek, ekkor trioktaédes a szerkezet. A három vegyértékű kationok esetén a TO rétegek egyensúlya úgy jön létre, hogy a „rétegláncokban” minden harmadik oktaéder pozíció üres (Egerer, 1999; Nemezc, 1973). Tehát a rétegszilikátokban TO és TOT szerkezet alakulhat

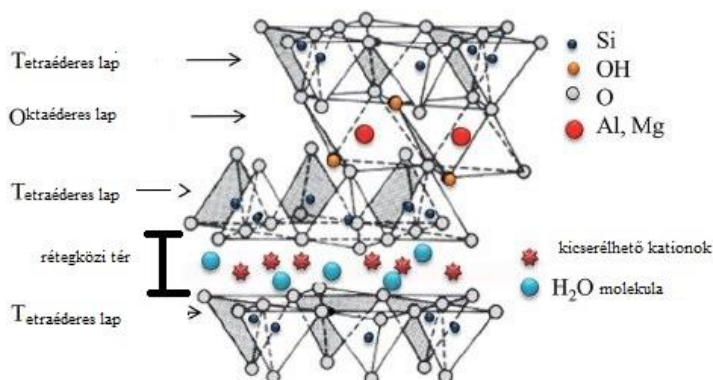
ki, ami függ a rétegek kapcsolódásától. Egy réteget egy ilyen egység hoz létre.

Izomorf helyettesítés jellemi az agyagásványokat, ami azt jelenti, hogy a rétegekben lévő kationok más kationra cserélődhetnek. A rétegrácsban lévő középponti ionok lecserélődésének képességétől függően az ún. ioncserélő képessége fog megváltozni. Ez a változás, befolyásolhatja a fizikai tulajdonságait (pl.: vízmegkötő-képességét), így technológiai viselkedését is. A rács töltése semleges marad, ha ugyanolyan töltésű kationnal cserél helyett, ellenben negatív állandó töltésfelesleget kap a rács, ha olyan kation lép be a helyére, aminek kisebb a töltése (pl. Al^{3+} helyett Mg^{2+} vagy Fe^{2+}), így képes lesz a kristályosodástól függően vizet megkötni, duzzadni, vagy éppen zsugorodni (Egerer, 1999; Nemezc, 1973). Ezt a negatív töltésfelesleget az elektroneutralitás elve értelmében semlegesíteni kell.

Az általam is vizsgált istenmezei bentonit montmorillonit tartalma a TOT típusú agyagásványok csoportjába tartozik (Nemezc, 1973). A 2.1.1. ábrán a TOT szerkezeti egységek összekapcsolódását láthatjuk, illetve e rétegek által közrefogott „rétegeközi” teret is. A montmorillonitnak nagy fajlagos belső felülete van, és a kötőhelyeinek is nagy a száma. A réteges szerkezete miatt kétféle felületről beszélhetünk. Egyrészt egy külső felületből áll, amely nagyságát a szemcseméret határozza meg, definiálva a szemcsék határoló felületeinek összességét értjük alatta. Másrészt egy belső felületre terjed ki, aminek nagysága akár egy nagyságrenddel is nagyobb lehet a külső felülettől, és ez független a szemcsemérettől. Egyik vagy másik felülettípushoz kötődnek a határfelületi folyamatok.

Egy elemi cellának negatív töltése van, amit a hidratált kationok semlegesítenek a montmorillonit rétegeközi térben. Ilyen töltést kiegyenlítő kation lehet pl.: Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , amik kicserélhetők. Tehát a kationcsere a montmorillonit rétegeközi térben megy végbe.

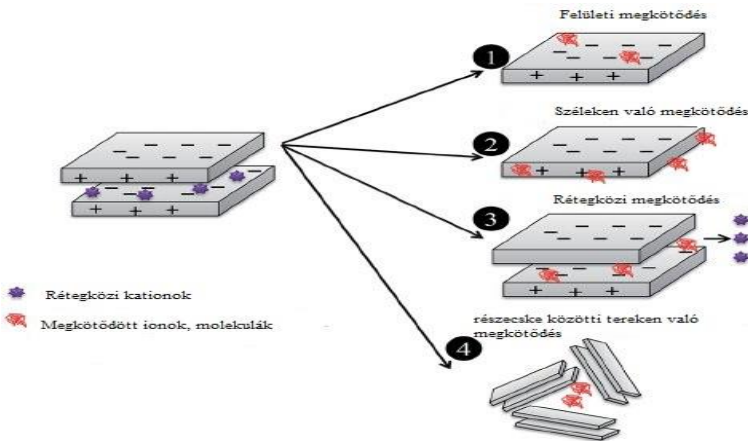
Hazánkban jellemzően többnyire Ca^{2+} -ion van a montmorillonit rétegeközi térben, ami a kicserélhető kationt képezi. Így lesz a kőzetnek az elnevezése: Ca-bentonit. Az elemi cella idealizált képét tekintve az Al^{3+} helyett részben Fe^{3+} foglal helyet, míg a Mg^{2+} helyett Fe^{2+} is előfordulhat a természetes ásványokban. Sőt a tetraéderez rétegben is található kisebb mértékű helyettesítés Si^{4+} helyett Al^{3+} , vagy Fe^{3+} foglalhat helyet. Lelőhelyenként különbözhet a helyettesítések mértéke, így az ásvány elemi összetétele és rétegtöltése is.



2.1.1. ábra: 2:1 agyagásvány, szmektit szerkezeti ábrázolása (Ghadiri, 2015).

A rétegeközi térben bármilyen kation megkötődhet, ami a montmorillonit környezetébe került. Ezek a kationok kicserélődhetnek egyéb kationokra ioncsere folyamatok következtében. A hidratált ion méretének csökkenésével és a kation töltésének növekedésével a megkötődés erőssége nőni fog a rétegeközi térben, amely általánosan jellemző valamennyi kationra. Ha a kation töltésének és a sugarának hányadosa nő,

akkor nőni fog a hidratáció is. Külső szférás komplexképződésnek is nevezik ezt a folyamatot, a kationok hidratáltsága miatt. A 2.1.2 ábra szemlélteti a különböző ionok, molekulák megkötődésének a valószínűségét.



2.1.2 ábra: Kationos montmorilloniton való ionok, molekulák megkötődéseinek a lehetőségei: (1) Felületi megkötődés, (2) széleken való megkötődés, (3) rétegek közötti megkötődés és (4) részecske közötti tereken való megkötődés (Ghadiri, 2015).

A montmorillonit kation megkötő képessége mintegy 80-90%-ban az állandó negatív rétegtöltéstől származik. Ez határozza meg tehát a kationcsere-kapacitást. A belső felületeken szemcsemérettől függetlenül jelentkezik az állandó töltés.

A domináns állandó töltések mellett, változó töltésekkel is számolni kell az agyagásványok esetén. Ezek a változó töltések a felületen jelenlévő szilanol- és aluminol- csoportok miatt fordulnak elő, amely a rácsok véletlenszerű fragmentációjának eredménye. A teljes kation-szorpcióhoz 10-20 %-ban járulnak hozzá a változó töltésű helyeken megkötődő kationok pH-tól függően. Tehát a felületi aluminol- és szilanol- csoportok

koncentrációja adja meg a változó töltésű helyek számát, ami függ a szemcsemérettől, így a fajlagos felülettől is. Abban az esetben, ha a kationok közvetlen kation-oxigén kötéssel kötődnek meg a változó töltésű helyeken, belső szférás komplexképződésről beszélünk. A szorpció elektrosztatikus erők hatására történik, ha nincs specifikus adszorpció. Ilyen esetben a pozitív töltésű felületi csoportokon anionok, míg a negatív töltésű felületi csoportokon kationok kötődhetnek meg.

Ebben a kötésmódban a kation kémiai tulajdonságai meghatározóak. Változó töltésű helyeken a kation-megkötődés kisebbnek tűnik, mint az állandó töltésű helyeken, azonban további folyamatok indulhatnak el (polimerizáció, nano- és mikrorészecskék képződése, felületi kicsapódás) a rácsszéleken megkötött kationoknak köszönhetően (Strawn és mtsai, 1999; Nagy és Kónya, 2010). A változó töltésű helyek létrejötte magyarázható az oldat kémhatásával, ugyanis a rácsszéli hidroxil-csoportok kémhatástól függően protonálódnak, ill. deprotonálódnak, így eltérő rácsszéli töltést hordoznak. Az aluminol-csoportnál nagy pH értéken ($\text{pH} > 8$) kationok kötődhetnek meg a negatív töltések miatt a deprotonálódott felületi csoportokon. Az egyensúly eltolódik a protonleadás irányába $\text{pH} > 8$ esetén, míg az oldat savasodása történik $\text{pH} < 8$ esetén. A szilanol-csoportoknál $\text{pH} > 2$ esetén csak deprotonálódással kell számolni.

Tehát a kationok általában jelentősebb mennyiségben, még az anionok nem, vagy csak kis mértékben kötődnek meg az agyagásványokon. Ezt megkönnyíti az az állapot, hogy a szilikátok felületi töltése általában negatív (kb. $\text{pH} = 7$). Az aluminol-csoportok és a földtani környezetben levő egyéb oxidok (pl. Fe-, Mn-oxid) felületén kialakult OH-csoportok deprotonálódása és protonálódása szintén kismértékű $\text{pH} = 7$ körül. Kis

mennyiségű anion kötődhet meg kellően nagy pH-jú közeg esetén kialakult pozitív töltések miatt.

2.2. Lantanoidák tulajdonságai

A lantanoidák két csoportra oszthatók: (1) könnyű lantanoidáknak nevezzük a lantántól az európiumig, (2) nehéz lantanoidáknak a gadolíniumtól a lutéciumig tartozó elemeket. A periódusos rendszerben az 57-estől a 71-es rendszámig található meg. Ritkaföldfémek és lantanidák néven is megtalálhatóak a szakirodalmakban (Greenwood és Ernschaw, 1997; Keith és mtsai, 2010).

A ritkaföldfémeket, mint ásványokat alkotó oxid komponenseket az előző évszázadokban (XVIII. és XIX. században) fedezték fel. Meglepő lehet, hogy cériumban gazdagabb a földkéreg, mint rézben vagy ólomban. Az ezüst vagy a higany is nagyobb mennyiségben van jelen, mint a többi lantanoida elem. (Taylor és mtsai 1985).

2.2.1. A lantanoidák geológiája

A lantanoidák természetes előfordulását több földtani tényező befolyásolja (Keith és mtsai, 2010). A földkéregben aránylag nagy mennyiségben vannak jelen együtt, mert háromértékű az iontöltésük, és egymáshoz hasonló az ionsugaruk. Viszont elvértve koncentrálnak bányászható érc formájában.

A lantanoidák földkéregbeli átlagkoncentrációját 150-220 ppm-re becsülik, amely felülmúlja a nagy mennyiségben bányászott réz (55 ppm) és cink (70 ppm) koncentrációját. Ennek ellenére a legtöbb kereskedelmi forgalomra bányászott fém és nemesfém tetemesebb mennyiségben

felhalmozódik ércekben, mint a lantanoidák. A lantanoidák többnyire alkáli kőzetekben és karbonatitban, azaz magmás kőzetekben koncentrálódnak. Együtt találhatóak lantanoidák olyan ásványokban, amelyek a keletkezésük által mélyen találhatóak, mint például a magmás kőzetek vagy a torlatos telepek, vas-oxid-réz-arany-lantanoida telepek, pegmatitok és tengeri foszfátok (Richardson és Birkett, 1995; Salvi és Williams-Jones, 1990, 1996, 2004; Salvi és mtsai, 2000; Linnen és Cuney, 2004; Cerny és mtsai, 2005).

A Föld köpenyét alkáli magmás kőzetek alkotják, ami a magmának a részleges hűlése folyamán alakult ki. Ezeknek a struktúrája összetett és nem értelmezett teljes egészében, de magyarázható geológiai folyamatként, ugyanis kimosódnak és koncentrálódnak azok az elemek, amelyek nem tartoznak a kőzetalkotó ásványok közé. Az így keletkezett ritka alkáli magmás kőzetek különösen dúsak olyan elemekben, mint pl. a lantanoidák. A földkéreg felé közeledő magma összetétele a nyomás- és hőmérsékletváltozás, valamint a közelében fellelhető más kémiai összetételű kőzetek által apránként módosul. Következésképpen rendkívül változatos összetételű kőzetek keletkeznek, amelyek gazdasági szempontból alapvető elemeket tartalmaznak, ideértve a lantanoidákat (Stefanovits és mtsai. 1999).

Világszerte szám szerint 527 karbonatitot ismerünk (Woolley és mtsai, 2008). Előfordulhatnak olyan alkáli kőzetek is, amelyek gazdaságilag figyelemre méltó mennyiségben tartalmaznak lantanoidákat. A kőzetek különböző mállási folyamata eredményeképpen, az eróziós termékektől függően a lantanoidákat tartalmazó ásványok koncentrálódhatnak más ásvánnyal és ebből keletkezik például a monacit vagy a basztnazit, amelyek bányászhatóak és kinyerhetőek belőlük a lantanoidák (Greenwood

és Ernszaw, 1997). Többféle kőzet tartalmaz jelentős mennyiségű lantanoidákat tartalmazó ásványt (pl.: magmás, metamorf és sokkal idősebb üledékes kőzetek), amelyek mállási és üledékképződési folyamat során képződnek. A monacit nagy sűrűségének és fizikai-kémiai ellenálló képességének köszönhetően a mállás és aprózódás során épen marad, - tehát tartalmaz más, olyan ásványokat, mint az ilmenitet, magnetitet, rutilt és cirkont - és torlatok formájában lerakódik, mint pl. a basztnezit is. Minden torlatterepen megtalálható a monacit, ilyen módon az ásványait különféle módszerekkel kinyerhetjük. A monacit lantanoidákat (Ce, La, Y) és tóriumot tartalmazó foszfátásvány, és jellemzően 60%-a lantanoida-oxidokból áll. A szemcséi metamitek is lehetnek, ami jeltheti a kristálystruktúrájuk módosulását a radioaktív bomlásnak köszönhetően (Greenwood és Ernszaw, 1997). A basztnezit lantanoidákat (Ce, La, Y) tartalmazó karbonátásvány. A különböző telepek különböző lantanoidakoncentrációt tartalmaznak, de még az érc testen belüli mennyiségében is meglepően nagy különbségek vannak, ami a könnyű- és a nehéz lantanoidák viszonylagos mennyiségében értendő. A lantanoida érc testek dúsabbak könnyű lantanoidákban és ritkábbak a nehéz lantanoidákban a földkérgi mennyiséghez hasonlítva. Viszont ez fordított, főleg a xenotim (nagy lantanoida mennyiséget tartalmaz) ásványt tartalmazó telepeknél, amelyek nagyobb mennyiségben tartalmaznak nehéz lantanoidákat és itriumot (Greenwood és Ernszaw, 1997).

2.2.2. Lantanoidák kémiai és fizikai tulajdonságai

A lantanoida elemek oxidjai erősen bázikusak és oldhatatlanok vízben. A vizet hidroxidok képződése közben kötik meg. Általában $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ akvakomplekként vannak jelen savas oldatban ($\text{pH} < 5$). Víz tartalmú

hidroxidcsapadék keletkezik, ha az oldatokhoz ammóniát vagy lúgot adunk (Greenwood és Ernshaw, 1997). A lantanoida elemek kémiája nagyobb részt a +3 oxidációs állapottal kapcsolatos, mindössze a Ce és az Eu szerepel más iontöltéssel is (rendre +4, ill. +2). Vizes oldatokban az uralkodó oxidációs állapot jellemzően a +3. A növekvő iontöltés stabilizálja az atompályákat, ami miatt a +3 oxidációs állapotnak nagy a stabilitása. $4f > 5d > 6s$, ami a pályák zárt héjain keresztül a mag irányába haladásának sorrendje egyúttal a stabilizáció sorrendje is. A lantanoidák rendszámának növekedésével az ionméret csökken. Ez a lantanoida kontrakció azért jön létre, mert a növekvő számú elektron töltése semlegesíti a növekvő magtöltést. Habár a 4f elektronok kevésbé árnyékolják le egymást és más elektronokat a sűrűségeloszlásuk térbeli irányítottága miatt. Ezért a magtöltést növelve az egész elektronfelhőre ható töltéstöbbletet létesít, ami miatt egy ion töltésfelhője jelentősebben összehúzódik, mint az azt megelőző ioné (2.2.2. táblázat).

A kisebb ionméretű lantanoidák felé haladva a lantanoida-sók kis mértékben ionosak, emiatt a hidroxidjaiknak ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) bázikussága is kisebb, nehezen oldhatók fel forró, tömény lúgoldatban, azonban $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ -ionok a kisebb méretük miatt hidrolízisre való hajlamuk nagyobb, ami megakadályozható az oldat savasságának növelésével.

2.2.2. táblázat: A lantanoidák ionsugara (Lengyel és mtsai, 1964)

Kation	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
Ionsugár [nm]	0,122	0,110	0,109	0,108	0,109	0,112	0,102
Kation	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
Ionsugár [nm]	0,100	0,099	0,097	0,096	0,096	0,094	0,093

A páros rendszámú lantanoidák gyakoribbak és több izotópjuk van, mint a páratlan rendszámúaknak (Mattauch-szabály) (Kónya és Nagy 2012). Ugyanilyen kapcsolat van a relatív atomtömegek periódikusan ismétlődő bizonytalanságában is. Elektronkonfigurációjuk a bonyolult atomspektrumuk miatt a következőképpen elfogadott: $[Xe]4f^n5d^06s^2$. Kivételt képez a Ce, Gd és a Lu. Ugyanis a cérium esetében a hirtelen kontrakció és a 4f pályák energiájának a lantán utáni csökkenése még nem elegendő az 5d pálya betöltésének a megszüntetéséhez. Gadolínium esetén pedig félig telített a 4f héj, ami viszonylag stabilis. A lutécium azért kivételes, mert a 4f héj feltöltődése már befejeződött. Az Ln-sorozat elején az atomizációs hő és az ionizációs energiák nőnek, mivel az európiumig minden 4f pályán csak egy elektron van és a 4f pályák stabilitása fokozatosan nő a rendszám növekedésével. Ez a gadolínium utáni elemeknél megismétlődik, ahol két elektron lép minden 4f pályára. Az ugrásszerű energiacsökkenés a gadolínium és a lutécium esetében azt mutatja, hogy stabilisak azok az elektronállapotok, amik félig és teljesen telítettek, így energiaigényük minimális. Kisebb szabálytalanságok figyelhetők meg a 4f héj $\frac{1}{4}$ és $\frac{3}{4}$ betöltöttségénél, amit az elektronok közötti taszítás és kicserélődési energia szem előtt tartásával próbáltak értelmezni (Johnson, 1977).

2.2.3. A lantanoidák felhasználása

A lantanoidáknak nagyon változatos a felhasználása, amely a periódusos rendszer egyetlen más eleméről, elemcsoportjáról sem mondható el (Kingsnorth, 2009). Nélkülözhetetlen szerepet töltenek be számtalan iparágban, különösen a zöld- és high-technológiákban, ahol jelenleg még helyettesíthetetlen nyersanyagok.

A 2.2.3. táblázatban foglaltam össze a lantanoidák legfontosabb felhasználásának százalékos megoszlását. Az itriumot hasonló kémiai tulajdonságának köszönhetően a lantanoidákhoz soroljuk, és a kémiai, geokémiai tulajdonságait tekintve a nehéz lantanoidákhoz tartozik. Így az értekezésemben az itriummal is foglalkozok.

2.2.3. táblázat: Ln alkalmazásának százalékban [%] való összefoglaló táblázata (Lynas Corporation Ltd., 2010).

Felhasználás	La	Ce	Pr	Nd	Y
mágneszhez	-	-	23	69	-
akkumulátor ötvözet	50	33	3	10	-
fémötvözet	26	52	6	16	-
autó katalizátor	5	90	2	3	-
kőolaj -finomítás	90	10	-	-	-
polírozó anyag	32	65	4	-	-
üveg adalék	24	66	1	3	2
foszforeszkáló anyag	9	11	-	-	69
kerámiák	17	12	6	12	53
egyéb	19	39	4	15	19

2.3. Áttekintő irodalom a bentonit felületkezelésére és felhasználására vonatkozóan

Az elmúlt években a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén rendszeresen vizsgáltuk a határfelületi reakciókat a különféle ionok és a Ca(II)-bentonit között. A különféle ionok alatt elsősorban az egy-, és kétértékű ionok cserefolyamatainak vizsgálatára gondolok (Nagy és mtsai 1988, 1997, 2011). A háromértékű ionok közül foglalkoztak a vas(III)-ionok megkötődésével (Molnár 2014), az én feladatom pedig az volt, hogy vizsgáljam a lantanoida(III)-ionok cseréjét a Ca(II)-bentoniton. Nem vártunk nagyon érdekes eredményeket, csak annyit, hogy a nagyon hasonló tulajdonságú lantanoidák hasonlóan cserélik ki a rétegek közötti térben lévő kalciumionokat. Amelyet a lantanoida sorban (La-tól a Lu-ig) fellépő kontrakció, azaz az egyre kisebb ionsugár egyre kevésbé fogja módosítani a bentonit szerkezetét.

Az elmúlt másfél évtized irodalmi adatai alapján a bentonit reológiai tulajdonságainak felhasználása több területet is felölel, amelyet az 2.3. táblázat foglal össze. A bentonitok ipari alkalmazását tekintve, főként a természetes bentonittal, savaktivált bentonittal, nátriumion-aktivált bentonittal és végül a szerves-bentonittal³ foglalkozó irodalmakkal találkozunk, amelyek számos felhasználási területhez kapcsolódnak.

³ Szerves-bentonit: más néven 'Benton', pl.: alkil, fenil, benzil és piridin csoportokat tartalmazó kvaterner ammónium-vegyületekkel kationcserélt bentonitok (Jordan, 1949a, 1949b).

2.3. táblázat: Különböző bentonit típusok felhasználása, felhasználási területenként (Murray 1986, 1999, 2000; Harvey és Murray 1997)

Felhasználási terület	Felhasználás	Bentonit típusa
Ásványolaj ipar (van Olphen 1997)	fűrófolyadékok anyaga, zsírozó sűrítése	természetes, nátriumionnal aktivált és szerves
Festék, lakk ipar (Odom 1984; Darley és Gray 1991)	sűrítő, tixotropizáló, stabilizáló és ülepedés gátló anyag, bevonó anyag, tömítő anyag, adalék viaszokhoz és ragasztókhoz	nátriumionnal aktivált, szerves
Mezőgazdaság, kertészet (Rankine 1995; Sarmiento és mtsai. 2000)	talajjavítás	természetes
Talajkutatás (Christidis és mtsai. 2003; Falaras és mtsai. 2000; Jozefaciuk és Bowanko 2002)	talajvíz emulgeálása és tixotropizálása, emulgeáló, talaj és aszfalt bevonat, bitumen adalékanyaga	természetes, savaktivált és szerves
Építészet (Krøyer és mtsai. 2003)	fal építések, alagút építések, fenékréteg, tömítő, súrlódás gátló szer	természetes, nátriumionnal aktivált
Kerámia ipar (Jones 1983)	lágýtószer, szilárdság javító, fluxáló szer	természetes, savaktivált
Öntöde (Hofmann és Endell 1935, 1936)	kötőanyag	természetes, nátriumionnal aktivált és szerves
Gyógyszeripar, kozmetika (Abend és Lagaly 2001; Mahjoory 1996)	krémek, kenőcsök és kozmetikumok alapanyaga, emulziók stabilizátora	természetes, savaktivált, nátriumionnal aktivált és szerves

A műtrágyázás hatékonysága és a szennyezők mobilitása irányította a figyelmet az ioncsere folyamatok tanulmányozására (Thomson, 1850; Way, 1852; Johnson, 1859; Van Bemmelen; 1888). Különösen nagy figyelmet fordítottak a talajt alkotó agyagfrakció ioncsere folyamataira. Az

ioncsere alapvető és gyakorlati jelentőségű a talajkutatásban és minden területen, ahol az agyag előfordulása jellemző. A természetes porózus közet talán legfontosabb kémiai tulajdonsága, az agyagásványok azon képessége, hogy megtartsa, kicserélje a pozitív töltésű ionokat (Verburg és Baveye, 1994). Ez a tulajdonság befolyást gyakorol a talajban a pozitív töltésű anyagok mozgására, mint például a műtrágyákból származó káliumionra, és a nehézfém ionokra, valamint a geokémiai ciklus kationjaira.

Coppin és mtsai (2002) tanulmányozták a teljes lantanoida (Ln) sor ionjainak szorpcióját kaoliniten és Na-montmorilloniton. Megfigyelték, hogy a lantanoidák szorpcióját befolyásolja az agyagásvány felületi tulajdonsága, a pH, és az ionerősség. Azt a következtetést vonták le, hogy nagy ionerősségnél a nehéz Ln-ák⁴ jobban szorbeálódnak, mint a könnyű Ln-ák. Ezt azzal magyarázták, hogy belső szférás komplexek alakulnak ki a rétegek közötti térben. Tetre és mtsai (2006) az Eu(III)-ion szorpcióját tanulmányozták kaoliniten és Na-montmorilloniton. Az általuk tanulmányozott hőmérsékleteken az „adszorpció” az egyedüli folyamat az Eu(III)-ion retenciója során. A szerzők nem tettek különbséget a szilárd felületen való megkötődés típusai között. Hiszen az adszorpció mellett történhet ioncsere és kicsapódás is. A fizikai-kémiai folyamatok megértéséhez tisztázni kell, hogy ezek közül a folyamatok közül melyik történik (Nagy és Kónya 2010). Semlegeshez közeli pH-n egy belső szférás komplex képződését azonosították az alumínol csoportokon, a részecskék szélein. Savas körülmények között egy cserélhető külső szférás komplexet véltek megfigyelni a rétegek közötti térben. A komplexek satabilitása független a hőmérséklettől (Tetre és mtsai, 2006). Stefani és

⁴ Ln-ák: Lantanoidák

mtsai (2014) a lantanionnal módosított Ca-montmorillonitot vizsgálták nagy nyomáson és hőmérsékleten. Azt tapasztalták, hogy ilyen körülmények között a szerkezet La^{3+} -ionban gazdag muszkovit-szerűvé válik. Ez azt jelenti, hogy a radikális változások hatására sem vesztek lantánt a szerkezetből, csak csillámá alakult át a montmorillonit. Wu és mtsai (2012) mágneses adszorbenst készítettek GMZ⁵-bentonitból és vas-oxid nanorészecskéből, ezen kötötték meg a Ln^{3+} -ionokat vizes oldatból. Eredményeiket összehasonlították a természetes bentonit szorpciós képességeivel. Tapasztalataik azt mutatták, hogy a természetes bentonit hatékonyabb a lantanoidák megkötésére, mint a mágneses bentonit. Ezt azzal magyarázzák, hogy többszörös felhasználás esetén eluálódhat a vas-oxid nanorészecske. Azért tartják hasznosnak a kutatásukat, mert a mágneses adszorbens könnyebben eltávolítható használat után. Evgeny és mtsai (2012) zárt csőben érleltek FEBEX⁶ és MX-80⁷ bentonitot vasporn hozzáadásával 20°C és 80°C-on, amelynek hatására kristályos goethit képződött a szerkezetben. Lantanoidaionok szorbeálódtak a szmektiten és a goethiten is. A szmektit degradációját megakadályozta a lantanoidaionok szorpciójának növekedése Fe jelenlétében. A cikk szerzői következetlen módon jelölték a vas kémiai jelenlétét, hiszen fém vaspornal érlelték⁸ a bentonitot szorpciós kísérletük előtt, amely hatására a bentonitok egy része goethitté alakult, amelyet röntgendiffrakciós elemzéssel támasztanak alá.

⁵ GMZ-bentonit: Kínában, Gaomiaozi-megyében (Belső-Mongólia, Kína) termelt bentonit rövidítése.

⁶ FEBEX bentonit: (FEBEX=full-scale engineered barriers experiment) nagy aktivitású radioaktív hulladékok tárolására használt Spanyol bentonit (ENRESA).

⁷ MX-80 bentonit: Wyoming (USA) bentonitból extrahált bentonit, kicserélhető kationja a Na^+ -ion (CIEMAT, Spanyolország).

⁸ Bentonit érlelése a szerzők szerint: 0,2 g bentonitot 0,07 g fém vaspornal, és 5 cm³ vizes fázissal (ioncserélt víz, kalcium-oldat) lezárt csövekben tartottak, 20°C és 80°C-on 90 napig.

Tudomásom szerint a vas +2-nél kisebb oxidációs állapotai a természetben csak karbonátitok, foszfinok és származékaik komplexeiben fordulnak elő (Greenwood és Eranshaw, 1997), a szerzők pedig többször 0 oxidációs számot jelöltek (ami vasporra igaz), majd oxidot említenek, végül csak Fe ként kezelik. Ianicelli-Zubiani és mtsai (2015) a STx-1b⁹ és SWy-2¹⁰ montmorillonitot tesztelték a lantán- és neodímiumion megkötésére. Az agyagásványokat a szorpcióképesség szempontjából vizsgálták, továbbá a szorpció mechanizmusát figyelték meg, és optimalizálták a kísérleti körülményeket, vagyis a pH-t és a kontakt időt. A deszorpciót is tanulmányozták. Megállapították, hogy mindkét fajta agyagásvány képes megkötni és deszorbeálni a La³⁺- és Nd³⁺- ionokat. A megkötődés optimális pH-ja 5, kontakt ideje 90 perc, a deszorpció pH-ja 1. A deszorpció vizsgálatokat olyan savas pH-n végezték, ami az agyagásványuk szerkezetét roncsolja, abból nagy mennyiségű hulladék keletkezik, ami további problémákat okoz, hiszen deszorpciójuk így sem 100%. A megkötődés mechanizmusa szerint ioncsere történik. A neodímiumion kisebb mértékben kötődik meg a lantánionhoz képest, mert szerintük a neodímiumion erős mátrix-hatástól szenved. Ezt a mátrix-hatást arra értik a szerzők, hogy a Nd³⁺-ion mátrix- oldatban van, vagyis más ion is jelen van még mellette. Ugyanis NdFeB-mágnessé oldottak fel egy szétszerelt merevlemez-memóriából HNO₃ -oldatban, és ezt az oldatot használták a szorpció kísérletekre. Úgy értelmezték eredményüket, hogy a szorpció helyekért az oldatban jelenlévő vasion is kompetícióba léphet a neodímiumionnal, ami kisebb neodímiumion szorpciót eredményez.

⁹ STx-1b: „State of Texas” Ca-montmorillonit, az agyagásvány kicserélhető kationja a kalciumion

¹⁰ SWy-2: „State of Wyoming” Na-montmorillonit, az agyagásvány kicserélhető kationja a nátriumion

Klika és mtsai (2016) természetes montmorilloniton vizsgálták a Ce(III) és Ce(IV) megkötődésének mechanizmusát pH=2-n és pH=6-n, H₂SO₄ és NaOH alkalmazásával. Azt mondták ki, hogy a Ce(III) megkötődése 2-es pH-n ioncserével történik, miközben az oktahedrális és tetrahedrális rétegből Mg-, Al- és Si-ot veszítenek. Ezen a savas pH-n ez az eredmény várt, elroncsolták a montmorillonit természetes szerkezetét. pH=6-on a Ce(III) megkötődésének egyensúlya már kevesebb, mint 0,5 óra alatt beállt. Ianicelli-Zubiani és mtsai (2017) közölték a lantán- és rézion adszorpciójának vizsgálatát természetes agyagokon és szerves-agyagokon. Megállapították, hogy az elsődleges mechanizmus a kationcsere, amivel a lantán- és a rézion is megkötődik a természetes agyagközeten. A poliaminnal módosított agyagközet esetében mind az aminocsoportok koordináló hatása, mind a kationcsere mechanizmusa megfigyelhető mindkét ion esetében.

A radionuklidok szorpcióját nem lehet anélkül tanulmányozni, hogy figyelembe vennék más paramétereket, mint például a talajvíz összetevőinek és a szilárd felületeknek a kapcsolatát. Jelentős szervesetlen ion található a természetes vizekben, amik nagy affinitással kapcsolódhatnak az ásványi felületekhez, így közvetlen versenytársakká alakulnak a nyomelemekkel szemben az agyagközetek kötőhelyeiért. Ezért úgynevezett „multi-site” ioncserélő modellt alkalmaznak, hogy a fő ionok cserereakcióit modellezni tudják. Ezek a „multi-site” ioncserélő modellek átfogó termodinamikai adatkészlettel rendelkező számítógépes adatbázisok (Motellier és mtsai, 2003; Robin és mtsai, 2015; Reinoso-Maset és Ly, 2014). Wissocq és mtsai (2018) a Sr-90 és a Cs-137 szorpciójának „multi-site” ioncsere modelljét alkalmazták természetes Ca-illiten és Ca-montmorilloniton, melyeket „multi-site” ioncserélőknek

neveztek. Az általuk készített adatbázis és a kísérleti eredmények jó korrelációban vannak, így ezt a „multi-site” ioncsere modellt támogatják a reaktív transzport modell javítására. Ugyanis sikeresen képes megjósolni a hosszú felezési idejű radionuklidok szorpcióját szemektiten, goethiten és kalcit keverékeken.

Ezekben a tanulmányokban, a szerzők kis lantanoidakonzentrációkat alkalmaztak, így a lantanoidák megkötődése a rétegek közötti térben nem tudta megváltoztatni a montmorillonit szerkezetét, vagy olyan szélsőséges pH tartományban dolgoztak, ami már a kezdetektől degradálta a montmorillonit szerkezetét. Ezek az idézett cikkek bizonyos lantanoidaionokkal foglalkoznak, a szorpciót legtöbb esetben módosítás nélküli, természetes bentonitokon végezték. Az általuk alkalmazott természetes bentonit hasonló kísérő ásványokat tartalmaz, mint az általam is használt bentonit, többek között montmorillonit, kaolinit, kvarc, karbonátok, csillám, kálföldpát, stb..

Megállapíthatom azt, hogy az irodalomban van olyan adathiány, amelyet speciális kationokkal végzett szorpciós és migrációs kísérletekkel ki tudok tölteni, és az így előállított bentonitoknak a szerkezeti jellemzését elvégezni. Értekezésem abban különbözik a korábbi kutatásoktól, és különlegessé is válik azáltal, hogy a lantániontól a lutéciumionig megvalósítottam a kationcserét, majd a módosított bentonitokat alapos, több módszerrel végzett szerkezeti vizsgálatnak vettem alá. Ezen túlmenően a lantanoida- bentonitot szorpciós és migrációs kísérletekre alkalmaztam. Ehhez hasonló tudományos munkát nem találtam.

2.4. Célkitűzés

Értekezésem célja a háromértékű kationcserélt bentonit előállítása lantanoida- perklorát oldatok alkalmazásával. Ezután a lantanoida (Ln^{3+})-ionok megkötődését, majd a montmorillonit d(001)-es bázislap távolságát határoztuk meg. Amely azért fontos, hogy alátámaszthassam a rétegek közötti térben való sikeres megkötődést és láthassam, hogy hogyan változik a rétegek közötti tér szélessége. A kationcsere igazolására röntgenfluoreszcenciás analízist és pásztázó elektronmikroszkópos elemzést is végeztem, hogy megerősítsem a kationcsere tényleges lejátszódását.

Kísérleti munkám folyamán az ittrium-, lantán-, cérium-, gadolínium-bentonitok esetén arra lettem figyelmes, hogy a kationcsere jóval meghaladja a 100%-ot. Arra gondoltam, hogy a rétegek közötti téren kívül is megkötődhetnek a lantanoidaionok. Ennek bebizonyításához megismételtem a kationcserét, illetve töményebb lantanoida-perklorát oldattal végeztem el a kísérletet.

Ezeket a mintákat Mössbauer- spektroszkópiával is vizsgáltuk. A Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatok további érdekes eredményt adtak, még pedig szextettek jelentek meg a lantánnal módosított bentonitok Mössbauer-spektrumában, ami rétegek közötti Fe^{3+} -ionok jelenlétére utalt. Ez arra engedett következtetni, hogy a lantanion kiszorítja a strukturális vasat.

A lantanoidaion túlcserélésének és a strukturális vasion kiszorításának magyarázatát kerestem, miközben kiderült az, hogy a bentonit vastartalma csökken. Ezeknek az okát különböző pH tartományokon és széles lantanoidaion koncentrációban vizsgáltam. Továbbá egy egyszerű kísérlettel felállítottam a vasion anyagmértékét és azonosítottam a hiányzó vasmennyiséget. Kérdéseim tisztázására kinetikai kísérletet végeztem,

amely segítségével a szakirodalomban nem ismert modellt alkalmaztam a La^{3+} -ion szerkezetbe való beépülésére.

A kationcserét követően szorpciós vizsgálatot terveztem a lantanoida-bentonitokon ^{137}Cs -izotóppal, melyet gamma-spektrometriával vizsgáltam. A vizsgálat lényege a háromértékűionok egyértékűionokra való cseréjének mértéke.

Majd migrációs kísérletet végeztem, ami migrációs cellákban történt ^{36}Cl - és ^{137}Cs - izotópokkal. Az eredményeimet a látszólagos migrációs együttható meghatározására használtam fel. Ami alapján megállapítható, hogy a lantanoida-bentonitok alkalmasak-e a radioaktív hulladékok környezettől való elhatárolására.

Célkitűzésemből érzékelhető, hogy az értekezésem egy elég komoly és komplex munkának az írásos eredménye, amelyet a további fejezetekben részletesen alátámasztom kutatási eredményekkel.

2.5. Radionuklidok a természetben

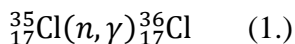
A világ kezdete óta vannak radionuklidok a környezetben. A világegyetem keletkezésekor ősrobbanás során a stabil magok mellett radioaktív izotópok is keletkeztek (pl. a primordiális izotópok egyik csoportja: ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th). A környezetünkben lévő természetes radioaktivitás említésekor a természetes eredetű és az emberi tevékenységgel összefüggő radioaktivitást összességében kell megfontolnunk. 1903-ban Becquerel, Marie Curie, Pierre Curie Nobel-díjat kapott a radioaktivitás vizsgálatának előremozdításáért. Azonban az emberiség számára az 1940-es évektől vált ismerté az, hogy mekkora energia rejtőzik az atommagokban. Azóta számolhatunk a nukleáris ipar által kibocsájtott radionuklidokkal a környezetünkben, akár nukleáris

balesetek (mint Csernobil, vagy Fukushima), akár atomfegyver kísérletek, nukleáris hulladéktárolás útján vagy rendszeres üzemkibocsátás miatt. A radionuklidok a természetben kémiai tulajdonságaiktól függően mindenütt megtalálhatóak, az atmoszférában, a litoszférában és az élő szervezetekben. Különböző anyagcsere-folyamatok révén az imissziós közegek között folytonos mozgás van (Kónya és Nagy, 2008). A radionuklidokra még ma is nagy figyelmet fordít a tudományos világ, a felezési idejük és az oldhatóságuk miatt. Ezért a radionuklidok migrációját és szorpcióját a talajokban, üledékekben és víztartó rétegekben meg kell tudnunk becsülni és jól fel kell tudnunk mérni.

A radioaktív ionok, mint pl. az általam vizsgált ^{36}Cl , ^{137}Cs migrációja a természetes környezetben, a ^{137}Cs -nak szorpciója részben az agyagásványok felületén történik. Az agyagok kationcsere-képességét figyelembe véve több szorpciós/migrációs modellt alakítottak ki a szennyező anyagok szorpciójának és migrációjának értelmezésére egy komplex ásványi szerkezetben. Legtöbbjük ún. nem-empirikus modell, amelyek nem veszik figyelembe a természetes környezetben bekövetkező kémiai környezet megváltozását, különösen akkor, amikor a nyomelemekkel versengő nagyobb koncentrációjú kationok szorpciójáról/kompetenciójáról beszélünk (El Aamrani és mtsai, 2002; Kurosawa és mtsai, 2006; Vandenhove és mtsai, 2007). A tömegmegmaradás törvényén alapuló termodinamikai modellek jobban megfelelnek a szennyezésterjedés leírására, ugyanis a szorpciós folyamatokat, mint az ioncserét (Beek és mtsai, 1979), vagy a felületi komplexképződést (Bolt és mtsai, 1991) veszik figyelembe.

2.5.1. A ^{36}Cl keletkezése

Természetben jelenlévő radionuklidok között megtalálható a ^{36}Cl , a levegőben lévő ^{40}Ar -ból keletkezik spallációval kozmikus sugárzás hatására (Nagy és Kónya, 2008). Jelentősége geológiai kutatásokban van, ugyanis 60.000-1 millió éves minták (jég, üledékek) kormeghatározására alkalmas (Philips, 2000). Mesterséges úton a ^{35}Cl neutronbesugárzásával az (1.) egyenlet szerint ^{36}Cl -t (felezési idő 3×10^5 év) állítanak elő n, γ reakcióval.



Mindkét folyamat lejátszódik az atomerőművi környezetben is. A klór a levegőből, valamint az építés során felhasznált vízből juthat a betonszerkezetbe. Anionos formában, kloridionként van jelen a földtani képződmények között. A kőzeteken nem szorbeálódik, hanem a vízzel együtt mozog.

2.5.2 A ^{137}Cs keletkezése és előfordulása a környezetben

Az egyik legjelentősebb közepesen hosszú felezési idejű hasadási termék a ^{137}Cs , a másik a ^{90}Sr . Néhány száz évig ez a két izotóp adja a kimerült fűtőelem rudak aktivitásának jelentős részét. A csernobili balesetet követően mért radioaktív sugárzás legnagyobb része is ezektől az izotóptól származott. A fukusimai atomerőmű közelében elvégzett talajcserét is főleg ezen izotópok környezet-egészségügyi veszélye indokolja (Dennis, 2013). A ^{137}Cs β^- -sugárzó, leányeleme ($^{137\text{m}}\text{Ba}$) nagy energiájú gamma-sugárzó ($E_{\gamma\text{-foton}}$: 661,5 keV), amely csekély mértékben fog be neutronokat. 30 éves felezési ideje lehetővé teszi, hogy migráljon és szorbeálódjon a földtani képződményekben (Kabai, 2003; Kanyár,

1999; Larsson, 2008) és az élő szervezetekben, ahonnan ki is mutatható. Soldat és Harr (1971) tanulmányai szerint a talajban részben vízoldható, részben ioncserélhető formában van jelen. A cézium az agyagásványok felületi kötőhelyein és a rétegeközi helyeken is megkötődhet (Eriksson és mtsai, 2005). Erre a folyamatra a pH és más ionok jelenléte hatást gyakorol.

2.6. Radioaktív nyomjelzés

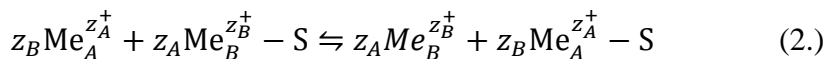
Nyomjelzéses vizsgálatokban használhatjuk a radioaktív és stabil izotópokat, valamint a természetes izotóparányok megváltozását, amelyek általános alapkövetelményei ugyanazok, mint a kémiai indikátoroké (Kónya és Nagy, 2008).

Kationcsere tanulmányozható radioaktív nyomjelzéssel is, hiszen elég széles koncentrációtartományban alkalmazható a hordozómentes izotóptól a nagy koncentrációkig, amik már tartalmaznak inaktív hordozót is (Nagy és Kónya, 1988; Kónya és mtsai, 1988; Nagy és mtsai, 1997). A radionuklidok migrációja is vizsgálható ezzel a módszerrel.

2.7. Ioncsere folyamatok egyensúlya szilárd/elektrolitoldat rendszerekben

A kőzetek és talajok egyik fontos határfelületi folyamata az ioncsere, az a folyamat ahol a szilárd ioncserélő anyagok kationt, illetve aniont vesznek fel elektrolit oldatból, és ekvivalens mennyiségben azonos töltésű iont juttatnak az oldatba.

Általánosan az agyagásványok rétegeközi terében a kation kicserélődési folyamatot két ion esetén a következő egyenlet szerint írhatjuk le:



ahol

Me_A és Me_B : a cserereakcióban résztvevő kationok; z_A^+ , z_B^+ : az Me_A illetve Me_B ion töltése; S: a felület.

Az értekezésemben olyan ioncsere reakciókkal foglalkozok, ahol a reakcióban részt vevő ionok töltése egymástól különbözik. Így tehát az ioncsere folyamat heterovalens (Nagy és Kónya, 2010) a kétértékű kalciumion és a háromértékű lantanoidaion, illetve a háromértékű lantanoidaion és az egyértékű radioaktív céziumion közötti cserereakcióban.

Az ioncsere általános reakcióegyenlete alapján megadható a termodinamikai egyensúlyi állandó ($K_{B,A}$), ugyanis az ioncsere egyensúlyra vezető folyamat:

$$K_{B,A} = \frac{a_A^{z_B} c_B^{z_A}}{a_B^{z_A} c_A^{z_B}} \quad (3.)$$

ahol, az a -k és c -k az egyes ionok termodinamikai aktivitása (molban kifejezve) a szilárd fázison és az oldatfázisban a felsorolás értelmében.

Az aktivitás nem mérhető közvetlenül a szilárd felületen, ezért a szelektivitási együtthatót (K_{szel}) használják a $K_{B,A}$ helyett, mely értéke a felületi koncentrációtól függ. K_{szel} kifejezhető a 3. egyenlet alapján:

$$K_{szel} = \frac{K_A}{K_B} \quad (4.)$$

ahol

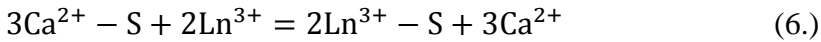
K_A és K_B a két ion megkötődési energiáját jellemző paraméter. Az egyensúlyi állandó átalakítható a szelektivitási együttható segítségével a következő ioncsere izoterma-egyenletté (Kónya és mtsai, 1991):

$$\frac{c_A}{a_A} = \frac{m}{V} \times \frac{y_A}{x_A} = \frac{1}{\xi} \left(c_A + \frac{K_A}{K_B} c_B \right) = \frac{1}{\xi} (c_A + K_{c_B}) \quad (5.)$$

ahol

A és B index: a cserereakcióban résztvevő ionok; c : a részecske koncentrációja az oldatban [mol dm^{-3}]; a : a részecske koncentrációja a szilárd felületen [mol g^{-1}]; m : a szorbens tömege [g]; V : az oldat térfogata [dm^3]; y és x : az illető részecske aránya az oldatban [mol] illetve a szilárd fázisban [mol/g]; ξ : az aktív helyek száma [mol g^{-1}]; K : a megkötődés energiájára jellemző izoterma-paraméter (mol dm^{-3}) (minél kisebb a K értéke, annál nagyobb energiájú a megkötődés).

A kétértékű ionok háromértékű ionokra való cseréje esetén a 2. egyenlet az alábbiakban módosul (Nagy és mtsai, 2015; Kovács, 2015):



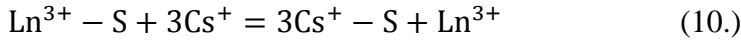
$$K = \frac{[\text{S}-\text{Ln}^{3+}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{S}-\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{Ln}^{3+}]^2} \quad (7.)$$

$$K = \frac{[a_A]^2 [c_B]^3}{[a_B]^3 [c_A]^2} \quad (8.)$$

$$\frac{c_A}{a_A} = \frac{1}{\xi} \left(1.5c_A + \frac{K_A}{K_B} \frac{[a_A][c_B]^3}{[\xi - 1.5a_A]^2 [c_A]} \right) \quad (9.)$$

Ez az izoterma egyenlet (9.) a felület aktív helyeinek száma (ξ), továbbá a K paramétereknek,- ami az adott ionok szorpciós erősségére engednek következtetni - meghatározását teszi lehetővé. Az „S” a felületet jelöli. c_A : a vizsgált lantanoida egyensúlyi koncentrációja (mol/dm^3), a_A : a lantanoida felületi koncentrációja a montmorilloniton (mol/g), c_B : a kalciumion koncentrációja az egyensúlyban (mol/dm^3), a_B : a kalciumion felületi koncentrációja a montmorilloniton (mol/g).

Háromértékű ionok egyértékű ionokra való cseréje esetén a 2. egyenletet az alábbiak szerint módosítjuk (Nagy és mtsai, 2015):



$$K = \frac{[\text{S}-\text{Cs}]^3[\text{Ln}^{3+}]}{[\text{S}-\text{Ln}^{3+}] [\text{Cs}^+]^3} \quad (11.)$$

$$K = \frac{[a_A]^3 [c_B]}{[a_B] [c_A]^3} \quad (12.)$$

$$\frac{c_A}{a_A} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{1}{3} C_A + \frac{K_A [a_A]^2 [c_B]}{K_B [c_A]^2} \right) \quad (13.)$$

2.8. Radioaktív izotópok migrációja

A radioaktív hulladékok keletkezése hátránya a radioaktív izotópokkal végzett munkának. A radioaktív hulladékok földalatti elhelyezésének egyik követelménye, hogy a befogadó képződmény szigetelő tulajdonsága legjobb kell, hogy legyen a radioaktív izotópokkal szemben. Így a befogadó kőzetnek a lehető legjobban kell megkötnie a radioaktív izotópokat, és/vagy jó vízzáró tulajdonságának kell lennie, ami csökkenti a szennyezők migrációját/mozgását. Ennek a követelménynek megfelelnek az agyagásványok, amit a szorpciós képességük segít, így alkalmazhatók mesterséges mérnöki gátként.

A természetes környezetbe kikerülő anyagok, így a radioaktív izotópok is a felszín alatti vizekkel kölcsönhatásba kerülhetnek. Azon anyagok mozgását, - amik vízben oldódóak - befolyásolják a földtani képződmények és a radioaktív izotópok közötti kölcsönhatások, ill. a hidrológiai folyamatok. Az anyag mozgását figyeljük meg egy adott közegben, akkor vizsgálni kell a közeget, az anyag kémiai formáit, ill. a közeg szorpciós tulajdonságait, mint szorbenst.

Ha a közeg nem szorbeálja a vízdoldható anyagot, akkor a konvekció, keveredés a makropólusokban és a diffúzió fogja befolyásolni az anyagtranszportot, így az adott anyag a vízzel együtt mozog. Ebben az esetben a következő egyenlettel írható le az áramlás fluxusa:

$$J_o = -[\theta D_h + \theta D_{eff}] \frac{\partial C}{\partial x} + v\theta C = -\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + qC \quad (14.),$$

ahol a J_o a víz fluxusát, θ a közeg nedvességtartalmát, D_h hidrodinamikai diszperziós koefficienst, D_{eff} az effektív diffúziós koefficienst, C az áramló anyagok koncentrációját az x helyen, $q=v\theta$ pedig az időegység alatt átáramló oldat térfogatát jelenti (Kónya és mtsai, 2006).

A fluxus a következőképpen csökken, mikor a vízdoldható anyagot a közeg szorbeálja:

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \frac{\partial qC}{\partial x} - \frac{\partial \rho a}{\partial t} \quad (15.),$$

ahol a ρ a közeg sűrűségét, a pedig a szorbeált mennyiséget jelenti.

Az agyagkőzetek, mint geológiai képződmények, a radioaktív kationokat megkötni képesek, így befolyásolják a közegben azok migrációjának/mozgásának sebességét. Az agyagkőzetek ásványos összetételétől függ ez a folyamat (Kónya és mtsai, 2006, Kovács, 2015).

2.9. Munkám során alkalmazott analitikai módszerek

Azokat a módszereket foglalom össze részletesebben, amelyek a bentonitnak a módosítás következtében bekövetkező szerkezeti változásai megállapítására alkalmasak.

2.9.1. Röntgenfluoreszcenciás analízis

A röntgenfluoreszcencia analízis (XRF) olyan analitikai módszer, amellyel meg tudjuk adni többek között a Ln^{3+} -, Ca^{2+} - és Fe^{3+} - ionok

koncentrációját a kalcium(II)-, ill. a módosított bentoniton. A módszer előnye, hogy nem függ a kémiai kötésektől, illetve az elemek kémiai állapotától. Továbbá roncsolásmentesen vizsgálható az anyag. A mintákat pasztilla formában adalékanyag hozzáadása nélkül mérhetjük. A pasztillák alkalmazásának lényege, hogy reprodukálható síkfelületen mérünk, és így a felületi hatások nem befolyásolják a mért intenzitást, illetve, a pasztillák felületét tekintve azonos méretűek, így azok egymással összevethetőek. A porítás az esetleges inhomogenitások megszüntetését szolgálja mind sűrűség, mind koncentráció tekintetében.

A vizsgálandó minta elemeinek belső, - legtöbbször K, L - héjáról ütünk ki egy elektront gerjesztő forrás (radioaktív izotóp, röntgenszó) alkalmazásával röntgenfluoreszcencia analízis során. Így tulajdonképpen egy lyuk keletkezik a belső héjon, ami egy magasabb energiájú héjon lévő elektronnal töltődik be. A minta a két pályáának energiakülönbsége sugárzódik ki karakterisztikus röntgenfotonok formájában, amely energiáját mérve következtethetünk a minta elemösszetételére és a sugárzás intenzitását mérve az egyes elemek mennyiségéről kapunk információt (Gastuche és mtsai, 1963; Romero-Dávila és mtsai, 2018).

Mennyiségi kiértékelést külső standard módszerrel végeztem, kalibrációs sor készítésével meghatároztam az adott ionkoncentrációkat. A vizsgált minták mátrixának összetételével közel azonos összetételű mátrixba kevertem a meghatározni kívánt elem különböző mennyiségeit, és mértem az adott elem karakterisztikus vonalának intenzitását a koncentráció függvényében (Singh és mtsai, 2018). A minták koncentrációját kiszámítottam a mért intenzitásokból az így kapott kalibrációs görbe alapján. A módszer alkalmazható lineáris és nem lineáris

tartományban, ha van megfelelő intenzitás-koncentráció függvényünk (Teritian és mtsai, 1982; Kovács, 2015).

2.9.2 A pásztázó elektronmikroszkópiás elemzés (SEM)

Mikroszkópos megfigyelések hasznosak többek között agyagásványok alakjának és geometriájának közvetlen mérésére (Vali és Bachmann, 1988; Benna és mtsai, 2001a, 2001b), valamint energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDS/ED, EDX) felszerelt mikroszondával kiegészítve kémiai analízisre is alkalmas.

A SEM a legnagyobb nagyítási tartományt átfogó leghatékonyabb eszköz a szabad szemmel láthatatlan tárgyaknak, illetve a tárgyrészeknek nagy mélységélességgel és sztereojellel való megjelenítésére. A háromdimenziós képződmények, minták felszíni vizsgálata, leképezése a SEM-mel szekunder elektronokkal történik (Thornton, 1968).

A SEM előnyei közé sorolható, hogy nagyítása bármikor változtatható, lehetőség van elemanalitikai és szerkezetvizsgálatra, valamint egyszerű a minták előkészítése. Ennélfogva ez egy nagyszerű módja annak, hogy megfigyeljük a lantanoida-bentonit felületét és elem eloszlási térképet vegyünk fel az adott Ln³⁺- és Fe³⁺-ionokra, sőt a felületéről képet is láthatunk (Reimer, 1973; Pfefferkorn, 1985; Kovács, 2015).

2.9.3 Röntgendiffrakciós elemzés

Az agyagásványok szerkezeti sokféleségük miatt nehezen azonosíthatóak és mennyiségi meghatározásuk is nagyon nehéz. A por röntgendiffrakció (XRD) az a standard technika, ami az egyik leghatékonyabb módszer az agyagásványok azonosításában és kvantitatív analízisében (Brindley, 1980; Moor és Reynolds, 1997). A XRD széles

körben alkalmazott módszere a 2 μ m-nél kisebb szemcseméretű rétegszilikátok tanulmányozásának (Decarreau, 1990; Drits és Tchoubar, 1990; Moor és Reynolds, 1997; Parker és Rae, 1998). M. V. Laue és munkatársai, majd W.H. Bragg és V.L. Bragg alapozta meg a kristályszerkezeti kutatásokat (Koch és mtsai, 1986; Fux, 1975). Lehetővé tették annak megfigyelését és mérését, hogy a kicserélődött kation méretétől függően az agyagásványnak a rácstávolsága (d) megváltozik. Így tehát a módszer alkalmas a kationcsere alátámasztására, vagy megcáfolására.

2.9.4 Gamma-spektrometria

A gamma-spektrometria a sugárzás intenzitás energia szerinti eloszlásának mérése. Nuklidkönyvtárból kikereshetők a radionuklidok gamma-sugárzásának energiája, ami meghatározott érték. A gamma-sugárzás detektálására készített számlálókban abszorbensként szcintilláló (El-Haseib és mtsai, 2018) vagy félvezető anyagokat (Aromaa és mtsai, 2018.; Barandon, és mtsai 2018) alkalmaznak (Kovács, 2015). A szcintillációs számlálókban ionizáló sugárzás hatására fényfelvillanás keletkezik. A beérkező γ -foton energiája így alakul fényenergiává. Ezt az energiát a fotoelektronsokszorozó fotoeffektus alapján elektromos energiává alakítja.

Ezt a módszer a ^{137}Cs -izotóp szorpciójának és a ^{36}Cl -izotóp migrációjának vizsgálatánál használtam, ezáltal megállapítható, hogy a cézium és a klór mennyire kötődik meg a bentonitban, illetve hogyan halad előre a migráció során.

2.9.5. Folyadékszintillációs spektrometria

Az α -, β -, lágy γ - (azaz a kis áthatoló képességű) sugárzások mérésének elterjedt módszere a folyadékszintillációs mérés technika. A mérés alatt közel 100% hatásfok érhető el, hiszen az abszorpció és az önabszorpció tulajdonképpen megszüntethető. Gyakran alkalmazott módszer a ^3H -, ^{14}C -, ^{90}Sr – ^{90}Y -, ^{125}I - izotópok mérése, környezetellenőrzése, kormeghatározás és nyomjelzéses vizsgálatok során (Belachew és mtsai, 2018; Kristof és Loger, 2017; Remenec és mtsai, 2017). A mérendő radioaktív anyaghoz szerves szcintillátor anyagot kevernek a folyadékszintillációs mérések alkalmával. A szcintillátor anyaga finom szuszpenzió vagy oldat formájában van jelen. Így a mérendő mintában jelen van a radioaktív anyag, az oldószer valamint a szcintillátor, ezen kívül előfordulnak különböző segédanyagok is (Nagy és mtsai, 2003; Kovács, 2015).

Ezt a mérés technikát használom a bentonitban a ^{36}Cl - és a ^{137}Cs - izotópok időbeni helyváltozásának követésére, migrációs vizsgálatok során.

2.9.6. Mössbauer – spektroszkópia

Az első olyan Mössbauer- adatot tartalmazó publikáció (Malden és Meads, 1967; Weaver és mtsai, 1967), ami az agyag frakciójú rétegszilikátok vizsgálatáról szólt, a Mössbauer- effektus (Mössbauer, 1958) felfedezését követő egy évtizeden belül jelent meg. Ma már rutinszerűen alkalmazzák az agyagközetekben, ill. agyagásványokban lévő vas, oxidációs állapotának és kémiai környezetének meghatározására. Kedvező esetekben a vas koordinációjára is következtethetünk, adott esetekben a szerkezeti vas jelenlétének köszönhetően mágneses tulajdonságokat is megfigyelhetünk. A mag energianívói közötti

különbségek nagy pontossággal mérhetők, a visszalökődés nélküli magrezonancia-fluoreszcencia jóvoltából. Ezek a különbségek viszont függenek a mag és az azt körülvevő elektronok kölcsönhatásától. Ilyenek pl. az elektromos és mágneses tér (külső és belső eredője az atommag helyén), az elektronhéjak jellegzetessége (tehát a kémiai kötések és ezek térbeli felépítése), hőmérséklet, gravitációs tér, stb. Az elektronfelhő eltérő helyi környezetben különbözőképpen deformálódhat a szilárd testekben. Például a vas vegyértékállapotától függően a Fe^{2+} - és Fe^{3+} - ionok, vagy az olyan vasatomok, amelyek köbös, illetve aszimmetrikus lokális környezetben helyezkednek el, megkülönböztethetők a Mössbauer-effektus segítségével (Kuzmann és mtsai, 2003). Néhány ásvány esetében a Mössbauer- spektroszkópia alkalmazható arra is, hogy azonosítsa a tényleges ásványi alkotórészeket.

Nagy felbontásának köszönhetően a Mössbauer-spektroszkópia alkalmas arra, hogy kis vastartalom mellett is vizsgáljuk a vas mikroszerkezetét, vagyis a különböző kémiai környezetű vasionok megkülönböztethetők.

3. Kísérleti körülmények és vizsgálati módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A kísérletek során analitikai tisztaságú vegyszereket használtam. 1 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-karbonát oldatot készítettem szilárd nátrium-karbonátból (Spektrum 3D, alt.) a lantanoida-karbonát készítéséhez. A lantanoida-perklorát oldathoz lantanoida-oxidot (Johnson, Matthey & Co., alt.) tömény sósavban (Scharlan, alt.) oldottam, amit 80° -os vízfürdőn szárazra pároltam, majd újra feloldottam háromszor desztillált vízben. Az így kapott $\text{Ln}(\text{Cl})_3$ -oldatokhoz 1 mol/dm^3

koncentrációjú Na_2CO_3 -oldatot adva, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3$ csapadék képződött. A $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3$ csapadékot membránszűrőn ($0,45 \mu\text{m}$, Sartorius, cellulóz-nitrát) szűrtem, kloridmentesre mostam, majd $0,3 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HClO_4 -oldatban oldottam fel, melyet tömény (70%) perklórsav (Merck, alt.) hígításából készítettem. A perklórsavat azért alkalmaztam, mert nem képez komplexet a fémionokkal és nem szorbeálódik a bentoniton. A lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációját komplexometriás titrálással határoztam meg (3.2.1. fejezet).

A komplexometriás titrimetriához EDTA mérőoldatot használtam, aminek koncentrációja $0,1 \text{ mol/dm}^3$ volt. A mérőoldatot az EDTA dinátrium-sójából (Reanal, alt.) készítettem. Ez a só a két kristályvizén kívül levegőn nedvességet is szívhat magába, emiatt 80°C -on szárítottam bemérés előtt. Körülbelül $0,5 \text{ g}$ nátrium-hidroxiddal segítettem az EDTA dinátrium-sójának a vízben való feloldását (Kónya és mtsai, 1988). Koncentrációját $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú MgSO_4 - oldattal határoztam meg, ami szilárd magnézium-szulfátból (Spektrum 3D, alt.) készült.

Fontos volt, hogy a magnézium-szulfát pontos kristályvíz tartalmát meghatározzam, ami a következőképpen történt: 1 g -ot 105°C -on megszártítottam, majd kiderült a visszamérést követően, hogy csak $3,5$ kristályvizet tartalmaz a 7 kristályvíz helyett. Ezt figyelembe vettem a mérőoldat koncentrációjának kiszámításánál. Szükség volt 10 -es pH-jú pufferre is az EDTA koncentrációjának meghatározásához, ami ammónium-klorid (Reanal, alt.) és 25% -os ammónia (Reanal, alt.) elegyével készült (Sajó, 1962).

A szerkezeti változások pH-függésének vizsgálata során a kísérleti minták pH-jának kívánt értékre állítását pár csepp híg hexametilén-

tetramin (Reanal, alt.), és híg perklórsav oldat - körülbelül $4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú- adagolásával végeztem.

A Cs⁺-ion szorpciós kísérlethez szilárd CsCl-ból (Merck, alt.), törzsoldatot (0,99 mol/dm³ koncentrációjú), majd ebből lépcsőzetes hígítással 10^{-1} - 10^{-7} mol/dm³ koncentrációjú oldatsorozatot készítettem.

Folyadékszintillációs mérés technikához szükséges szcintillációs koktélt (saját készítésű) használni, melynek összetétele: 4 g 2,5-diphenoloxazol (Alfa Aesar GmbH&CoKG, alt.), 106 ml abszolút alkohol (Molar Chemicals KFT, alt.) 37 ml etilén-glikol (Molar Chemicals KFT., alt.), 257 ml triton X 100 (Molar Chemicals KFT., alt) és xiloll/izomereleggyel (Molar Chemicals KFT., alt.) 1000 ml-re feltöltve.

3.1.1. Kalcium(II)-bentonit jellemzése

Istenmezejéről származik a kalcium(II)-bentonit. A Mátrától Istenmezeje északra terül el, a halmirolitos telepek csoportjába sorolható (Végh, 1967; Kovács, 2015).

Az istenmezei bentonit ásványos összetétele röntgendiffrakciós meghatározás alapján: 72% montmorillonit, 6% krisztobalit+opál CT, 2% kvarc, 2% kaolinit, 2% kalcit, 3% plagioklász, 4% csillám, 2% kálföldpát 7% amorf, mely szilikát szemcsékből áll.

Elemanalízis alapján a kiindulási Ca-bentonit összetétele: 73,29% SiO₂, 18,71% Al₂O₃, 2,98% Fe₂O₃, 1,54% CaO és 3,48% MgO.

A légszáraz montmorillonit minta d(001) bázislaptávolsága 1,465 nm. Kalciumionokat tartalmaz kicserélhető kationként, vagyis a bázislaptávolság értéke jó egyezést mutat a kétértékű ionokra jellemző értékkel.

A kationcsere-kapacitása (CEC) egyértékűionra számolva $8,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g, kétértékű ionra nézve $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g és háromértékű ionra nézve $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/g; amit ammónium-acetátos módszerrel határoztunk meg (Richard, 1957).

3.2. Kísérleti eljárások

3.2.1. *Lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációjának meghatározása*

A $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ -oldatok koncentrációját komplexometriás titrálással határoztam meg EDTA- mérőoldat segítségével. Az EDTA-mérőoldat koncentrációját $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú MgSO_4 - oldattal és 10-es pH-jú pufferrel, Eriokromfekete-T indikátor jelenlétében (Sajó, 1962) mértem meg.

A 3.1. részben leírt eljárással preparált $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ -oldatok koncentráció meghatározását a következőképpen végeztem: a $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ -oldatot híg ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) hexametilén-tetraamin-oldat és xilenolorange jelenlétében titráltam EDTA-mérőoldattal 5,8-6 közötti pH-n (Farkas, 2007), amit híg ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) HClO_4 -oldattal állítottam be. A pH-t a titrálás során folyamatosan ellenőriztem. A pH-mérés Clean CS1030 típusú kombinált üvegelektrod segítségével történt. A lantanoida-perklorát koncentrációk 4.1 -es táblázatban láthatók.

3.2.2. *Kationcserével módosított bentonitok előállítása*

A lantanoida-bentonitokat háromszoros kationcserével készítettem, Ca-bentonit és $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ -oldat ($3 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$) 1:10 arányú szuszpenziójából 25°C -on (4.1.1 táblázat). A cserereakció teljes

lejátszódásához a szuszpenziót 5h-ig Edmund Büchler KS-15 típusú rázóasztalon ráztam. Ezután a szilárd és az oldat fázist 0,45 μm -es nylon szűrőlapon (Labex Ltd. Filter-Bio) vákuumszűrőn szűrtem. A szilárd fázissal még kétszer megismételtem a műveletsort, majd a Ln-bentonitokat háromszor mostam 20 cm^3 háromszor desztillált vízzel, szobahőmérsékleten szárítottam. Achát dörzsmozsárban púderfinomságúra porítottam és kb. 15 percig homogenizáltam. A szilárd fázist XRF mérés technikával elemeztem (3.2.3. fejezet).

A La-, és Pr- bentonitot különböző hőmérsékleteken (0°C, 10°C, 25°C, 30°C és 40°C) is elkészítettem az előbb említett módon. Ezzel a kísérlettel a cserereakciók hőmérséklet függését határoztam meg ilyen módon. A 0°C és 10°C-os kationcseréhez nyitott termosztátot alkalmaztam a hőmérséklet beállításához, amelynek hőmérsékletét jéggel és vízzel tartottam és folyamatosan mértem. 25°C, 30°C és 40°C-on elvégzett kationcserékhez a már említett, termosztátszekrénybe helyezett rázóasztalt használtam.

3.2.3. Kationcserélt lantanoida-bentonitok kalcium-, vas- és lantanoidaion-tartalmának meghatározása XRF módszerrel

A porított mintákból pasztillákat készítettem kézi pasztillázó géppel (nyomás: 100 bar), majd XRF módszerrel kalcium-, vas-, és lantanoidaion tartalomra vizsgáltam. A XRF-készülék jellemzői: SL80180 80 mm^2 felületű, 0,025 mm vastagságú berillium ablakos Si (Li) detektor, ITRP-10-es jelerősítő, 7500M-1x4 kriosztát, Oxford Industries S6000 röntgenső. A Ca^{2+} - és Fe^{3+} - tartalom mérését 20 kV-os gyorsítófeszültséggel, wolfrám röntgensővel végeztem. A Ln^{3+} méréséhez 185 MBq ^{241}Am - forrást használtam. A mérési idő minden

esetben 1800 másodperc volt, a mérési bizonytalanság $<0,1\%$, kimutatási határ $0,001\%$.

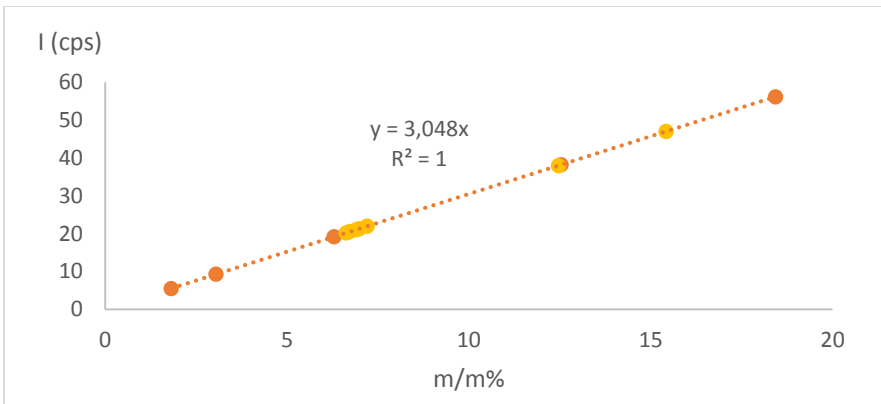
Kalcium-, vas-, és lantanoidaion mennyiségének meghatározásához kalibrációs mintákat készítettem.

A kalibráló mintákat a lantanoidaion mennyiségének meghatározásához lantanoida-oxid és kalcium-bentonit összemérésével készítettem. A kalcium-, és vastartalom méréséhez ugyanazt a kalibráló sort használtam. Ebben az esetben a pasztillák készítéséhez kalcium-bentonit (Istenmezeje), és szilícium-dioxid keverékét homogenizáltam achát dörzsmozsárban, amelyeket pasztilla formájába használtam fel a mérésekhez. A Ca-bentonitban eredetileg jelenlévő kalcium és vas mennyiséget figyelembe vettem.

A lantanoida, kalcium és vas csúcsterületeit az AXES Group, BrightSpec N.V. által kifejlesztett bAxil 1.6 szoftver segítségével értékeltem ki.

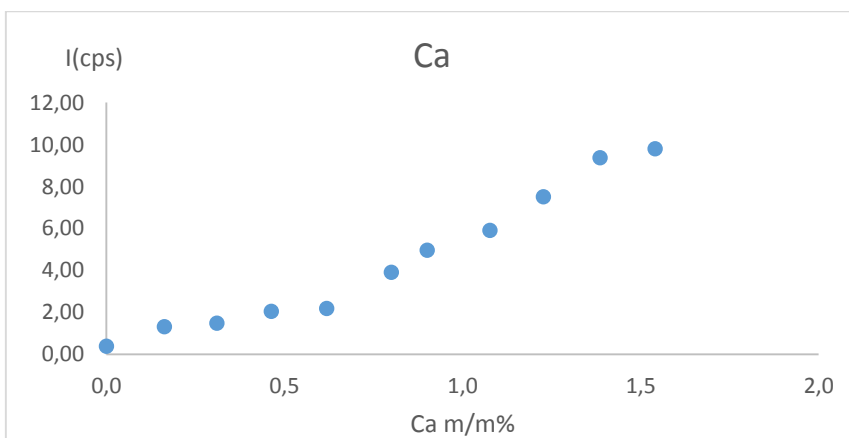
A 3.2.3.1. ábrán látható a lantánhoz készült kalibrációs görbe. Ábrázoltam a lantán K_{α} -vonalának mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében. Megközelítőleg egy egyenesre esnek a kalibrálósor pontjai. Illeszthetősége (regresszió négyzete) 1.

Elkészítettem a többi Ln^{3+} -bentonit esetén is a kalibrációs görbékét, ugyanazzal a módszerrel közelítettem, és mindegyik Ln^{3+} -bentonit esetén 1-hez közelít a regresszió négyzete.

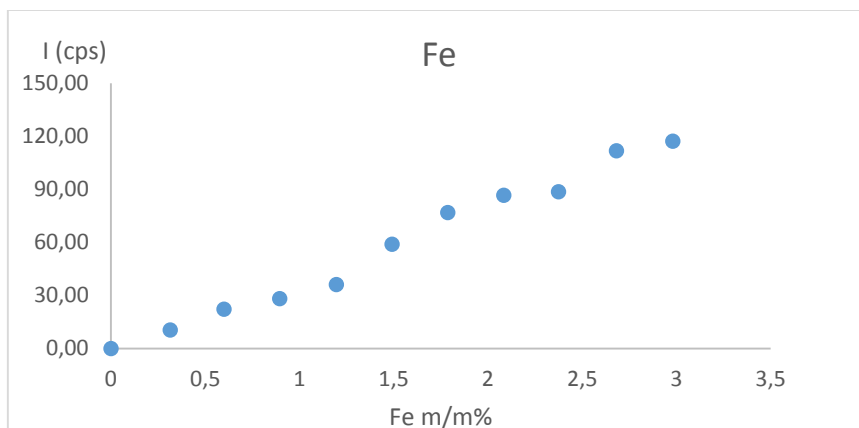


3.2.3.1.ábra: A lantánhoz készült kalibrációs görbe, ahol a lantán K_{α} -vonalán mért intenzitása (cps) van ábrázolva a tömeg% függvényében

XRF módszerrel történt a kalcium és vas koncentrációjának meghatározása is, a kalcium és a vas kalibrációs görbe pontjai láthatók a 3.2.3.2. és 3.2.3.3. ábrán. A kalcium és vas K_{α} -vonalának mért intenzitását (cps = count per second) ábrázoltam a tömeg% függvényében. A kiértékelésekhez a kalibráló görbének mindig azt a szakaszát használtam fel, ahová a minta intenzitása esett.



3.2.3.2. ábra: A kalciumhoz készült kalibrációs görbe, ahol a kalcium K_{α} -vonalán mért intenzitása (cps) van ábrázolva a tömeg% függvényében



3.2.3.3. ábra: A vasionhoz készült kalibrációs görbe, ahol a vas K_{α} -vonalán mért intenzitása (cps) van ábrázolva a m/m% függvényében

A kationcserélt mintákat (3.2.2 fejezet) a XRF mérésekhez ugyanúgy készítettem elő, mint a kalibrációs mintákat, mivel relatív méréseket végeztem. A csúcs alatti területek kiértékelése után a kalibráló görbék segítségével meghatároztam a pasztillák kalcium-, vas-, és lantanoidaion tartalmát, amelyek eredményeit a 4.1. fejezetben találjuk meg.

3.2.4. Kationcserélt-bentonitok felületi képének és lantanoidaion, vasion elemeloszlási térképének felvétele SEM módszerrel

SEM módszerrel csak vezető minták vizsgálhatóak (2.8. fejezet), ezért katódporlasztással kb. 80-100 nm vastag arany (Au) réteggel fedtük be a mintákat a méréshez. Az előkészítést követően a mintákat a Hitachi S4300 CFE típusú téremissziós mikroszkóppal 15,0 kV gyorsítófeszültséggel mértük a Debreceni Egyetem Fizikai Intézetében. A mintatérben kb. 10^{-5} - 10^{-6} Pa nyomás volt, amíg az elektronágyúnál $<10^{-7}$ Pa. A detektáláshoz BRUKER gyártmányú, Quantax XFlash 4 típusú SSD (Silicon Drift

Detector) energiadiszperzív röntgendetektort (EDS/ED, EDX) használtunk (Kovács, 2015).

3.2.5. Módosított Ln-montmorillonitok $d(001)$ bázislap távolságának meghatározása

A méréseket Philips PW1710 típusú diffraktométerrel végezték a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben és a Miskolci Egyetemen. A röntgenfotonokat Cu K_{α} -vonalán, 30mA áramerősséggel és 40kV-on állítottuk elő, grafit monokromátorral szűrtük, a beolvasási sebessége $2^{\circ}2\theta$ min^{-1} volt. Az ásványos összetételt az egyes ásványokra jellemző reflexiók relatív intenzitása és az ún. kísérleti korund-faktorok alapján számították (Klug és Alexander 1954; Kovács, 2015).

3.2.6. A Ca-bentonit és a La-bentonit Mössbauer- spektrumai

A bentonit minták ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiai mérését az ELTE TTK Magkémiai Laboratóriuma és a Brazíliai Egyetem Fizikai Intézete együttműködésében vizsgálták. Az általam előállított kationcserélt bentonitokon és a Ca-bentonit pormintákon történtek a vizsgálatok. A por minták kis vastartalma miatt kb. $50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ felületi sűrűséget biztosítottak a zárható kör alakú polietilén tartókban. A Mössbauer-mérések állandó gyorsulású mozgatót alkalmazó, WISSEL típusú Mössbauer-spektrométerekkel történtek transzmissziós geometriában. A Mössbauer-spektrumokat szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (78 K) mérték. Az alacsony hőmérsékletű mérésekhez JANIS típusú hélium kriosztátot alkalmaztak. A sugárforrás $1,85 \text{ GBq}$ aktivitású Rh mátrixba diffundált ^{57}Co volt. A sebességkalibráció az α -Fe fólia mérésének segítségével történt. Az izomereltolódásokat ehhez képest

adták meg. A mérések akár 4 napig is eltartottak kevesebb vasat tartalmazó minták esetében. A Mössbauer-spektrumok kiértékelése Mosswin-program segítségével történt, a spektrumokra Lorentz-típusú görbét illesztettek a legkisebb négyzetek módszerével (Klencsár és mtsai, 1996; Kovács, 2015).

3.2.7. Lantanoida- és vasion anyagmérleg az ioncsere során

Ca-bentonitot és lantanoida-bentonitot szuszpendáltam 1:10 arányban 1 mol/dm³ koncentrációjú ammónium-acetátban. A szuszpenziót 3h-ig rázattam 25°C-on, majd a szilárd és oldat fázist vákuumszűrővel választottam el 0,45 µm-es nylon szűrőlapon (Labex Ltd. Filter-Bio). Az ammónium-acetátos mosást háromszor ismételt meg. A szűrleteket ICP-OES (Agilent ICP-OES 5100 SVDV, Australia, Melbourne) készülékkel mérték a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén Fe-, Ca- és Ln-ra. A szilárd fázist szobahőmérsékleten szárítottam, majd XRF-fel analizáltam a már ismert módon Ca-ra, Fe-ra és Ln-ra (3.2.3. fejezet).

A szűrleteket egy másik csavaros edénybe töltöttem, majd az eredeti edényt 20 cm³ 0,004 mol/dm³ HCl-oldattal mostam. 1 cm³ mosogató oldatot szárítottam 25°C-on műanyag kupakban, amelynek az aljára celofánt rögzítettem annak érdekében, hogy XRF módszerrel megtudjam mérni a vas mennyiségét, amit pár nap szárítás után megtettem. Ezeket a méréseket a vas anyagmérlegének felállítása érdekében végeztem.

3.2.8. A cserefolyamatot befolyásoló tényezők keresése

A lantanoidaionok szerkezetmódosító hatásának vizsgálatához ismerni kellett a pH hatását a kationcserére. Ezért a természetes Ca-bentonit viselkedését vizsgáltam savas közegben Ln^{3+} -ionok nélkül. Tehát a Ca^{2+} - H^+ - ioncsere kísérletet valósítottam meg. Ennek a kísérleti eljárásnak a menete a már ismert módszerrel történt (3.2.2. fejezet), csak ebben az esetben 1:10 arányban mértem össze a Ca-bentonitot és különböző pH-jú HClO_4 -oldatot (3.2.8.1. táblázat).

3.2.8.1. táblázat: A kiindulási HClO_4 -oldat pH értékei Ca-H kationcsere vizsgálat során

Minta sorszáma	Oldat pH-ja
1.	2,75
2.	3,19
3.	3,51
4.	4,06
5.	5,14
6.	5,20

A savas hatás és a lantanoidakonzentráció együttes hatását a bentonit szerkezetére különböző pH-jú (3,5-5,5) és koncentrációjú lantanoida-perklorát-oldat ($1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³) hozzáadásával vizsgáltam. Egy-egy kísérletsorozatban vagy a pH-t, vagy a lantanoidakonzentrációt változtattam. A pH-t a 3.2.1. fejezet alapján állítottam be, a lantanoida-bentonitok előállítását a 3.2.2 fejezetben ismertetett módon végeztem, azzal a különbséggel, hogy a háromszoros ioncsere helyett egyszeres ioncserét alkalmaztam. A 3.2.8.2. és 3.2.8.3. táblázatban látható a lantán- illetve az itriumionnal végzett kísérletek kiindulási adatait.

3.2.8.2. táblázat: A szuszpenziók beállított pH-ja és a $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ törzsoldat koncentrációja Ca-La ioncsere során

Minta sorszáma	Beállított pH-k	Kiindulási $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ oldat koncentrációnak (mol/dm^3)
1	3,51	$1,36 \cdot 10^{-4}$ $5,27 \cdot 10^{-3}$ $6,19 \cdot 10^{-3}$
2	3,59	
3	3,87	
4	3,98	
5	4,29	
6	4,49	
7	4,62	
8	4,77	
9	5,00	
10	5,28	
11	5,38	
12	5,50	

3.2.8.3. táblázat: A szuszpenziók beállított pH-ja és az $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ törzsoldat koncentrációja Ca-Y ioncsere során

Minta sorszáma	Beállított pH-k	Kiindulási törzsoldat koncentrációja ($\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$) [mol/dm^3]
1	3,5	$1,9 \cdot 10^{-1}$
2		$1,5 \cdot 10^{-1}$
3		$9,3 \cdot 10^{-2}$
4		$4,7 \cdot 10^{-2}$
5		$5,5 \cdot 10^{-3}$
1,1	5,5	$1,9 \cdot 10^{-1}$
1,2		$1,5 \cdot 10^{-1}$
1,3		$9,3 \cdot 10^{-2}$
1,4		$4,7 \cdot 10^{-2}$
1,5		$5,5 \cdot 10^{-3}$

3.2.9. La^{3+} -ion szorpció kinetikai vizsgálata Ca-bentoniton

A kalcium-bentonit La^{3+} -ion cseréjének kinetikáját $2,55 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ koncentrációjú $La(ClO_4)_3$ -oldattal pH 4,8-5,3-nál vizsgáltam a 3.2.1. és 3.2.2 fejezetekben leírt módon. A kinetikai kísérletet 2, 4, 6, 8, 10, 30 percig, ill. 1, 1,5, 2, 3, 4 és 5 óráig végeztem. Ezután a szilárd és az oldat fázist 0,45 µm-es nylon szűrőlapon (Labex Ltd. Filter-Bio) vákuum szűrőn szűrtem. A szilárd fázist a 3.2.2. fejezetben ismertetett módon pasztilla formában előkészítettem XRF méréshez, amivel meghatároztam a lantán-, kalcium- és vastartalmat (3.2.3. fejezet).

3.2.10. Cézium(I)-ion szorbciója Ln-bentonitokban

A méréseimhez CsCl-oldatot hordozómentes ¹³⁷CsCl-oldattal (IZINTA) jeleztem. Egy kísérletben kb. 1 kBq aktivitást használtam fel.

Az optimális oldat térfogat: szorbenstömeg arány meghatározásához Kroeker-izotermát készítettem. A szorpció során kb. 80% megkötődést kell elérni, ahhoz hogy a Cs⁺- megoszlását meghatározhassam. Ezért azonos oldattérfogat mellett a megkötődés arányát követtem a szorbenstömeg növelésével.

A kísérletek menete a következő volt: 10, 20, 50, 100, 150, 200 mg lantanoida-bentonitot elegyítettem 19,5 cm³ desztillált vízzel, így rázattam 1 órán keresztül. Ezután adtam hozzá 0,5 cm³ ¹³⁷Cs⁺- (hordozómentes) oldatot és további 2 órán keresztül 25°C-on rázattam, majd szűrtem 0,45 µm-es nylon szűrőlapon (Labex Ltd. Filter-Bio). A ¹³⁷Cs leányeleme, a ^{137m}Ba 661,5 keV energiájú gamma vonalán mértem a minták aktivitását NaI(Tl) szcintillációs kristállyal felszerelt sokcsatornás gamma-spektrométerrel mértem (2.9.4. fejezet). Mivel relatív méréseket végeztem, az oldat és a szilárd fázis mérési hatásfokait összekalibráltam (a

radioaktív geometriai eloszlása miatt) és a kalibrációs faktort a számítások során figyelembe vettem. A radioaktív nyomjelzés alapelvei alapján (2.6. fejezet) a Cs⁺-ion megoszlása megfelel a radiocézium megoszlásának az oldat és a szilárd fázis között a vizsgált szuszpenzióban, így a szilárd és az oldatfázis aktivitásának arányából megadható a szilárd felületre került és az oldat fázisban maradt céziumion mennyisége (Kovács, 2015). Ez a hordozómentes ¹³⁷Cs(^{137m}Ba) esetén nyilvánvaló, de ugyanez a helyzet a későbbiekben inaktív céziumion hozzáadásával végzett kísérletek során is.

Az optimális szorbenstömeg (mg) és oldattérfogat mellett (ml) a Cs⁺-ion megkötődését a hordozómentes koncentrációtól 10⁻³ mol/dm³-ig vizsgáltam, ahol a megkötött cézium hányad csökkenése legalább 15-20 %. A kísérletek menete ugyanaz volt, mint a szorbens-térfogat arány meghatározásánál.

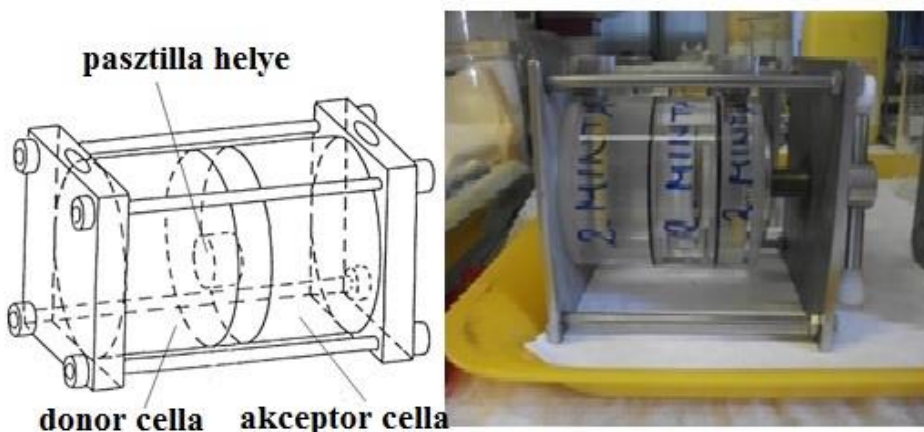
3.2.11. A ³⁶Cl és a ¹³⁷Cs migrációs együtthatóinak meghatározása

A 3.2.11. ábrán bemutatott cellákban végeztem a migrációs kísérleteket. A cella középső egységébe raktam a lantanoida-bentonit pasztillát. A kb. 5 mm vastag és 25 mm átmérőjű pasztillákat a 3.2.3. fejezetben leírtak alapján készítettem.

Membránszűrőt (0,45 μm, cellulóz-nitrát) tettem a pasztilla mindkét oldalára, azzal a céllal, hogy a folyadékot tartalmazó cellarészekbe ne kerüljön a pasztillából. 1 hónapon keresztül a migrációs kísérletek megkezdése előtt, háromszor desztillált vizet raktam a donor és az akceptor cellákba, hogy a pasztilla kellőképpen megduzzadjon. Folyamatosan pótoltam a bentonit által abszorbeált vizet, és lejegyeztem az értékeket.

Ezután a radioaktív izotópot tartalmazó oldattal (kloridion (³⁶Cl, felezési idő: 3x10⁵ év, IZINTA 4,8 MBq/g, 1,15*10⁻³ mol/dm³ Cl⁻), és

céziumion (^{137}Cs felezési idő: 30,17év, 1 kBq/20 μl , $1 \cdot 10^{-10}$ mol Cs^+ -ion)) cseréltem a donor cella oldatát. Majd 0,5 ml mintát vettem ki adott időpontokban az akceptor és a donor cellából is, a kivett mennyiséget háromszor desztillált vízzel pótoltam. Először elvégeztem a migrációs kísérleteket a ^{36}Cl -ionnal, majd 2 hétig mostam a lantanoida-bentonitokat háromszor desztillált vízzel, végül a $^{137}\text{Cs}^+$ -ionnal is elvégeztem a migrációs kísérletet. A 0,5 ml térfogatú mintákhoz 4,0 ml szcintillációs koktélt adtam (3.1. fejezet). Aztán a minták radioaktivitását béta-sugárzásuk alapján folyadékszcintillációs spektrométer (Wallac 1409) segítségével mértem (2.9.5. fejezet).



3.2.11. ábrán: Migrációs cella vázlatrajza (jobb oldal), összeszerelt cella fényképe (bal oldal) (Molnár és mtsai, 2014)

A cellákat szétszedtem a migrációs kísérlet végén, és 3db lyukasztást végeztem a még nedves pasztillákon. Hat részre szeleteltem fel a három lyukasztott darab mindegyikét, miután megszáradtak gamma-spektrométerrel mértem a ^{137}Cs -izotópok aktivitását, ill. folyadék szcintillációs módszerrel a ^{36}Cl -izotóp aktivitását (Kovács, 2015).

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. Lantanoidaion-, kalciumion- és vasion- koncentrációi a szilárd fázison kationcsere következtében

A 4.1. táblázatban a szilárd fázis Ln^{3+} -ion, Ca^{2+} -ion és Fe^{3+} -ion koncentrációit tüntettem fel a kationcserét követően. Látható, hogy a legtöbb lantanoida esetében a lantanoidaion koncentrációja a kationcserekapacitás 80-90%-a. A La, Ce, Gd, Y (és Eu) esetében megfigyelhető azonban, hogy a CEC-hez viszonyított Ln^{3+} tartalom már kis ($7,8 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³) Ln-oldat koncentráción eléri, sőt meghaladja a 100%-ot. Ezt magyarázhatjuk azzal, hogy a rétegek közötti téren kívül is megkötődik a lantanoidaion. Nagyobb koncentrációtartományban (kb. $2 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³) végezve a kationcserét, a CEC-hez viszonyított Ln^{3+} -tartalom tovább nő. A La^{3+} -ion koncentrációja kismértékben növekszik a felületen a hőmérséklet növekedésével, ahogyan az a 4.1. táblázatban látható. Ez azt is jelenti, hogy a hőmérsékletet növelve a kationcsere hatékonyabb.

A 4.1. táblázatban bemutatott eredmények felvetik azt a kérdést, hogy mi az oka bizonyos lantanoidaionok nagyobb mértékű megkötődésének, azok a rétegek közötti térben lévő kalciumionok cseréjén kívül milyen más formában fordulnak elő. Erre a kérdésre a dolgozat későbbi fejezeteiben keresem a választ.

A kiindulási Ca-bentonit (3.1.1. fejezet) kalciumtartalmához viszonyítva - ami $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g - megfigyelhetjük, hogy legtöbb esetben mintegy 10% Ca-ion marad a bentoniton. Ez a kalciumionon lecserélődését jelzi.

4.1. táblázat: Az előállítási hőmérsékletek, a kiindulási Ln(ClO₄)₃-oldatok koncentrációi, kiindulási pH-k, a harmadik kationcserét követően elkészített pasztillák Ln-, Ca- és Fe-koncentrációja, a lantanoida-tartalom CEC-hez viszonyított értéke, a szilárd fázison maradt Ca-tartalom a csere után

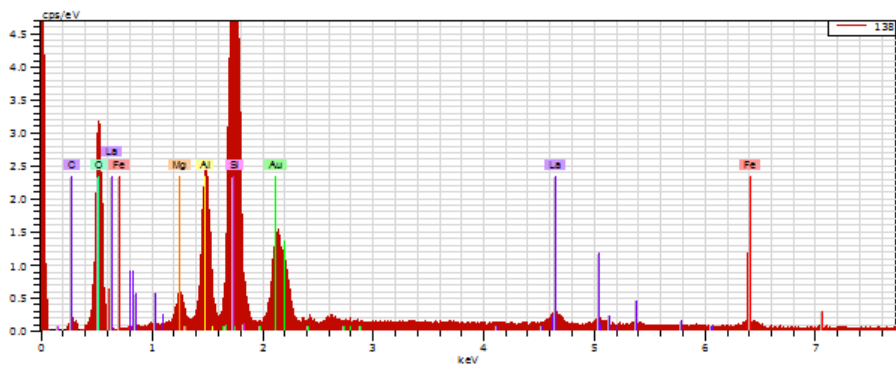
Ln ³⁺ -ion	Előállítási hőmérsékletek, [°C]	Kiindulási Ln(ClO ₄) ₃ koncentráció [mol/dm ³]	Kiindulási Ln(ClO ₄) ₃ pH	Ln ³⁺ - koncentráció a szilárd fázison [mol/g]	Ln ³⁺ - tartalom a CEC-hoz viszonyítva, [%]	Ca ²⁺ - koncentráció a szilárd fázison csere után [mol/g]	Szilárd fázison maradt Ca-tartalom a csere után [%]	Fe ³⁺ - koncentráció a szilárd fázison csere után [mol/g]	A szilárd fázis Fe-tartalom vesztesége csere után [%]
La	0	1,7*10 ⁻¹	4,68	3,5*10 ⁻⁴	131	4,05*10 ⁻⁵	10	3,7*10 ⁻⁴	29
	10	1,7*10 ⁻¹	4,68	3,6*10 ⁻⁴	133	9,14*10 ⁻⁵	22	3,2*10 ⁻⁴	38
	25	7,8*10 ⁻²	3,92	2,7*10 ⁻⁴	100	4,93*10 ⁻⁵	12	3,2*10 ⁻⁴	38
		1*10 ⁻¹	5,56	2,9*10 ⁻⁴	107	5,38*10 ⁻⁵	13	3,3*10 ⁻⁴	37
		1,7*10 ⁻¹	4,68	3,6*10 ⁻⁴	134	4,16*10 ⁻⁵	10	2,5*10 ⁻⁴	52
	30	1,7*10 ⁻¹	4,68	3,7*10 ⁻⁴	135	4,45*10 ⁻⁵	11	3,1*10 ⁻⁴	40
40	1,7*10 ⁻¹	4,68	3,8*10 ⁻⁴	136	4,56*10 ⁻⁵	11	2,1*10 ⁻⁴	60	
Ce	25	1,1*10 ⁻¹	3,95	2,9*10 ⁻⁴	106	3,97*10 ⁻⁵	10	2,1*10 ⁻⁴	60
Pr	0	2,3*10 ⁻²	5,50	2,22*10 ⁻⁴	82	4,37*10 ⁻⁵	11	3,5*10 ⁻⁴	33
	10	2,3*10 ⁻²	5,50	2,23*10 ⁻⁴	82	4,82*10 ⁻⁵	12	3,8*10 ⁻⁴	27
	25	2,3*10 ⁻²	5,50	2,31*10 ⁻⁴	86	4,86*10 ⁻⁵	12	4,2*10 ⁻⁴	19
		3,7*10 ⁻²	5,40	2,7*10 ⁻⁴	101	4,12*10 ⁻⁵	10	4,3*10 ⁻⁴	17
		1*10 ⁻¹	4,01	2,2*10 ⁻⁴	81,5	3,97*10 ⁻⁵	10	3,5*10 ⁻⁴	33
		1*10 ⁻¹	4,08	1,9*10 ⁻⁴	68,9	3,99*10 ⁻⁵	10	3,4*10 ⁻⁴	35
	30	2,3*10 ⁻²	5,50	2,33*10 ⁻⁴	86	7,15*10 ⁻⁵	17	3,4*10 ⁻⁴	35
40	2,3*10 ⁻²	5,50	2,44*10 ⁻⁴	90	5,08*10 ⁻⁵	12	3,4*10 ⁻⁴	35	
Nd	25	6,8*10 ⁻²	5,46	2,8*10 ⁻⁴	102	5,26*10 ⁻⁵	13	3,4*10 ⁻⁴	35
		1*10 ⁻¹	3,62	2,5*10 ⁻⁴	93	4,18*10 ⁻⁵	10	3,1*10 ⁻⁴	40
Sm	25	5,6*10 ⁻²	5,39	2,5*10 ⁻⁴	93,7	4,17*10 ⁻⁵	10	4,5*10 ⁻⁴	13

Ln ³⁺ -ion	Előállítási hőmérsékletek, [°C]	Kiindulási Ln(ClO ₄) ₃ koncentráció [mol/dm ³]	Kiindulási Ln(ClO ₄) ₃ pH	Ln ³⁺ - koncentráció a szilárd fázison [mol/g]	Ln ³⁺ - tartalom a CEC-hoz viszonyítva, [%]	Ca ²⁺ - koncentráció a szilárd fázison csere után [mol/g]	Szilárd fázison maradt Ca-tartalom a csere után [%]	Fe ³⁺ - koncentráció a szilárd fázison csere után [mol/g]	A szilárd fázis Fe-tartalom vesztesége csere után [%]
Eu	25	9,9*10 ⁻²	4,70	2,9*10 ⁻⁴	106	4,79*10 ⁻⁵	12	4,0*10 ⁻⁴	23
		2*10 ⁻¹	3,90	3,4*10 ⁻⁴	126	4,72*10 ⁻⁵	12	<LOD	<LOD
Gd	25	8,4*10 ⁻²	3,97	3,1*10 ⁻⁴	115	6,51*10 ⁻⁵	16	4,4*10 ⁻⁴	15
		1*10 ⁻¹	2,98	3,1*10 ⁻⁴	116	4,50*10 ⁻⁵	11	<LOD	<LOD
		1*10 ⁻¹	4,06	2,4*10 ⁻⁴	87,4	4,01*10 ⁻⁵	10	<LOD	<LOD
Tb	25	6,8*10 ⁻²	5,33	2,2*10 ⁻⁴	83	4,14*10 ⁻⁵	10	4,5*10 ⁻⁴	13
Dy	25	8,2*10 ⁻²	3,94	3,1*10 ⁻⁴	113	4,27*10 ⁻⁵	10	4,5*10 ⁻⁴	13
		1*10 ⁻¹	4,97	2,6*10 ⁻⁴	94,8	4,12*10 ⁻⁵	10	4,5*10 ⁻⁴	13
Ho	25	1,2*10 ⁻¹	3,91	2,8*10 ⁻⁴	104	7,95*10 ⁻⁵	19	1,7*10 ⁻⁴	67
Er	25	6,9*10 ⁻²	5,48	2,1*10 ⁻⁴	77,4	4,01*10 ⁻⁵	10	2,9*10 ⁻⁴	44
Tm	25	6,9*10 ⁻²	5,55	2,1*10 ⁻⁴	79,3	3,97*10 ⁻⁵	10	3,5*10 ⁻⁴	33
Yb	25	1*10 ⁻¹	3,93	2,9*10 ⁻⁴	107	4,15*10 ⁻⁵	10	4,5*10 ⁻⁴	13
Lu	25	7,1*10 ⁻²	5,22	2,3*10 ⁻⁴	83,7	7,62*10 ⁻⁵	19	3,4*10 ⁻⁴	35
Y	25	7,8*10 ⁻²	5,00	3,5*10 ⁻⁴	130	5,39*10 ⁻⁵	13	3,5*10 ⁻⁴	33

A kiindulási Ca-bentonit vastartalmához viszonyítva ($5,2 \cdot 10^{-4}$ mol/g) a vastartalom csökkenése figyelhető meg a legtöbb Ln-bentonit esetében. A könnyű lantanoidák (La-tól Eu-ig) esetében általánosságban elmondható, hogy 30-60%-ban lecsökken a vastartalom. Látható a 4.1. táblázatban, hogy a $1,7 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ koncentrációjú lantanoida-oldattal való reakció során a hőmérséklet növekedésével akár 60%-os vasvesztés történik. Tovább haladva a lantanoida sorban, a vasvesztés nem olyan nagy mértékű, mintegy 20%-ot ér el. Az Eu^{3+} - Gd^{3+} -, és Ho^{3+} -ionnal való cserénél kis mennyiségű vasat detektáltam a bentonitban. Ennek az oka feltehetően a kiindulási Ln^{3+} -perklorát savasabb (<4) pH-ja. Összességében mindegyik lantanoida esetében észlelhető a vastartalom csökkenése, ami lantanoidaion koncentrációjának növekedésével és a hőmérséklet emelkedésével nő.

4.2. Kationcserélt-bentonitok SEM felvételei, valamint a La és a Fe elemeloszlási térképe (EDX vizsgálatok)

A lantanoida-bentonitok összetételét elektronmikroszkóppal is vizsgáltam. A 4.2.1. ábrán a lantán-bentonit SEM-spektrumát mutatom be. Megfigyelhető a lantán csúcs megjelenése, és a kalcium csúcs hiánya. Voltaképpen a kalciumion nagymértékben lecserélődik lantánionra. Hasonló spektrumot kaptam a többi, általam vizsgált lantanoida-bentonitra is. Mindegyik spektrum a sikeres kationcserét támasztja alá, ugyanis nem detektáltunk kalciumot. Az XRF és SEM eredmények közötti különbséget a kimutatási határ okozza, ugyanis az energiadiszipatív (ED) XRF-nek 0,001%, míg a (ED) SEM 0,1%, tehát két nagyságrenddel érzékenyebb a XRF.



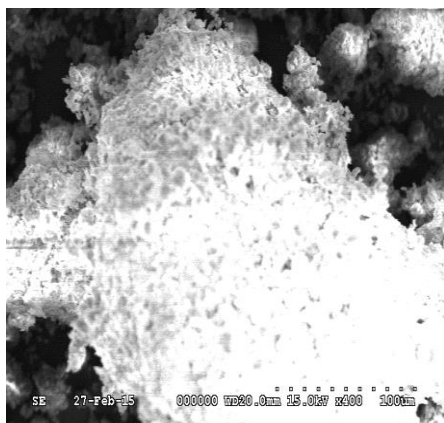
4.2.1. ábra: A lantan-bentonit SEM spektruma

A SEM és az XRF eredmények (4.1. fejezet) mennyiségileg összehasonlíthatók, ha a SEM spektrum kiértékeléséből kapott atom%-ot átszámolom mol/g-ban. A SEM eredményeket a 4.2.1. táblázatban tüntettem fel az XRF eredményekkel együtt. Látható, hogy a nagyságrendileg megegyeznek a koncentrációk, elfogadható hibával (<10%). A különbség a két módszer között származhat abból, hogy a SEM néhány nm mélységből, míg a XRF ~ 50µm mélységből szolgáltatja a mennyiségi információt.

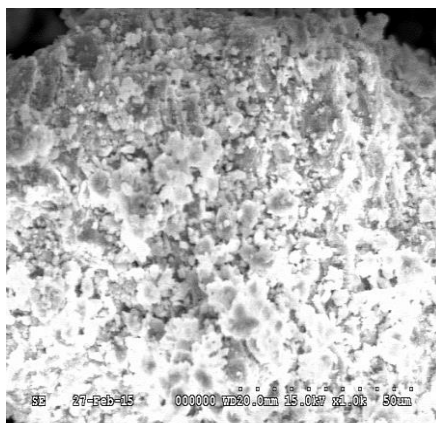
4.2.1. táblázat: Ln³⁺-bentonitok Ln-koncentrációjának SEM eredményei és XRF eredményei

Ln ³⁺ -bentonit	SEM mérés eredménye		XRF mérés eredménye	Hiba [%]
	Ln ³⁺ koncentráció [atom%]	Ln ³⁺ koncentráció [mol/g]	Ln ³⁺ koncentráció [mol/g]	
La-bentonit	6,33×10 ⁻¹	3,06×10 ⁻⁴	2,9×10 ⁻⁴	3,8
Ce-bentonit	6,35×10 ⁻¹	3,10×10 ⁻⁴	2,9×10 ⁻⁴	4,1
Gd-bentonit	5,81×10 ⁻¹	2,74×10 ⁻⁴	3,1 ×10 ⁻⁴	9,7
Lu-bentonit	3,79×10 ⁻²	2,2×10 ⁻⁴	2,3×10 ⁻⁴	3,1

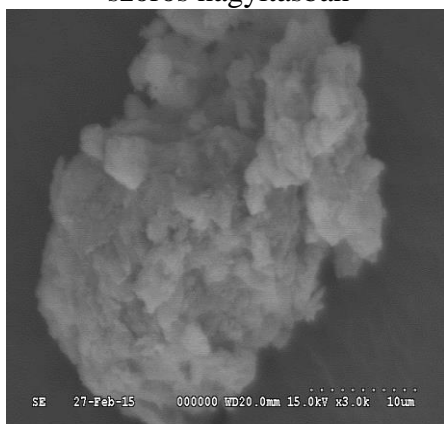
A különböző nagyításokon készítettünk felületi képeket a Ln^{3+} -bentonitokról, amit a 4.2.1-4.2.5. ábrákon mutatok be. Valamennyi felvétel az agyagkőzetekre jellemző struktúrákat mutatja, ami a szerkezet épségére utal. A lutécium homogén elhelyezkedését a bentonit felületén a lutécium-bentonit elem eloszlási térképe mutatja a 4.2.6. ábrán.



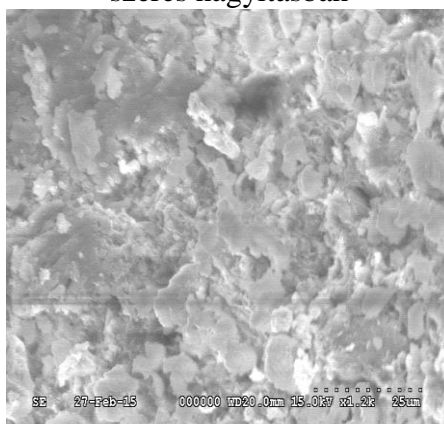
4.2.1. ábra: La-bentonit felületének SEM felvétele 400-szoros nagyításban



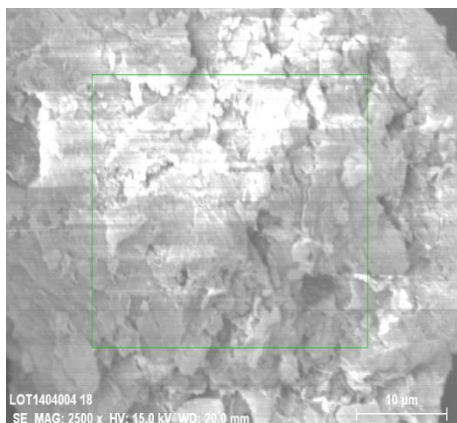
4.2.3. ábra: Eu-bentonit felületének SEM felvétele 1000-szeres nagyításban



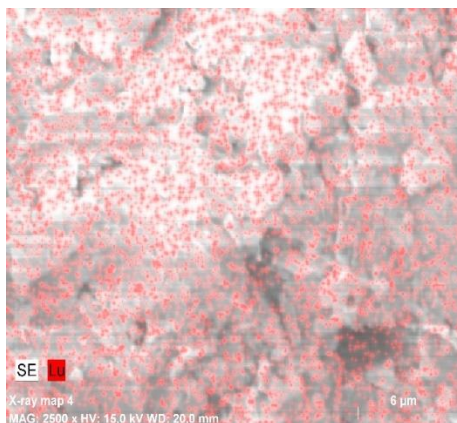
4.2.2. ábra: Ce-bentonit felületének SEM felvétele 3000-szeres nagyításban



4.2.4. ábra: Gd-bentonit felületének SEM felvétele 1200-szeres nagyításban



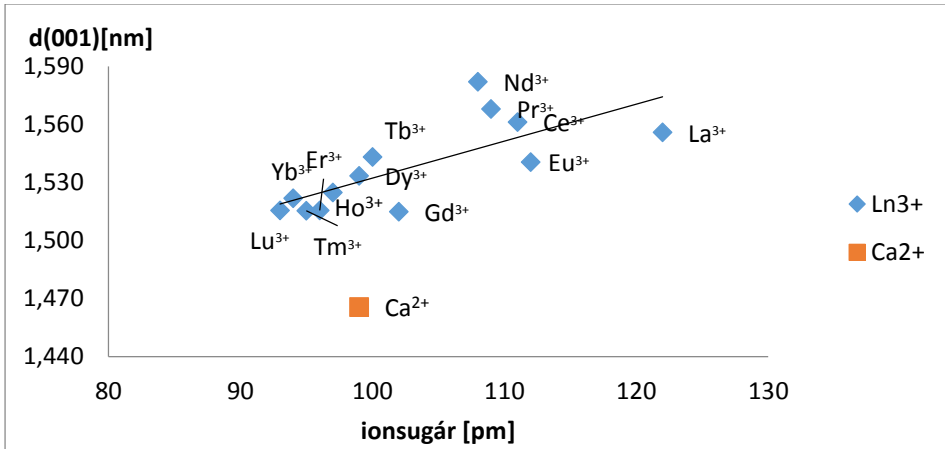
4.2.5. ábra: Lu-bentonit felületének SEM felvétele 2500-szoros nagyításban



4.2.6. ábra: Lu-bentonit Lu elem eloszlási térképe 2500-szoros nagyításban

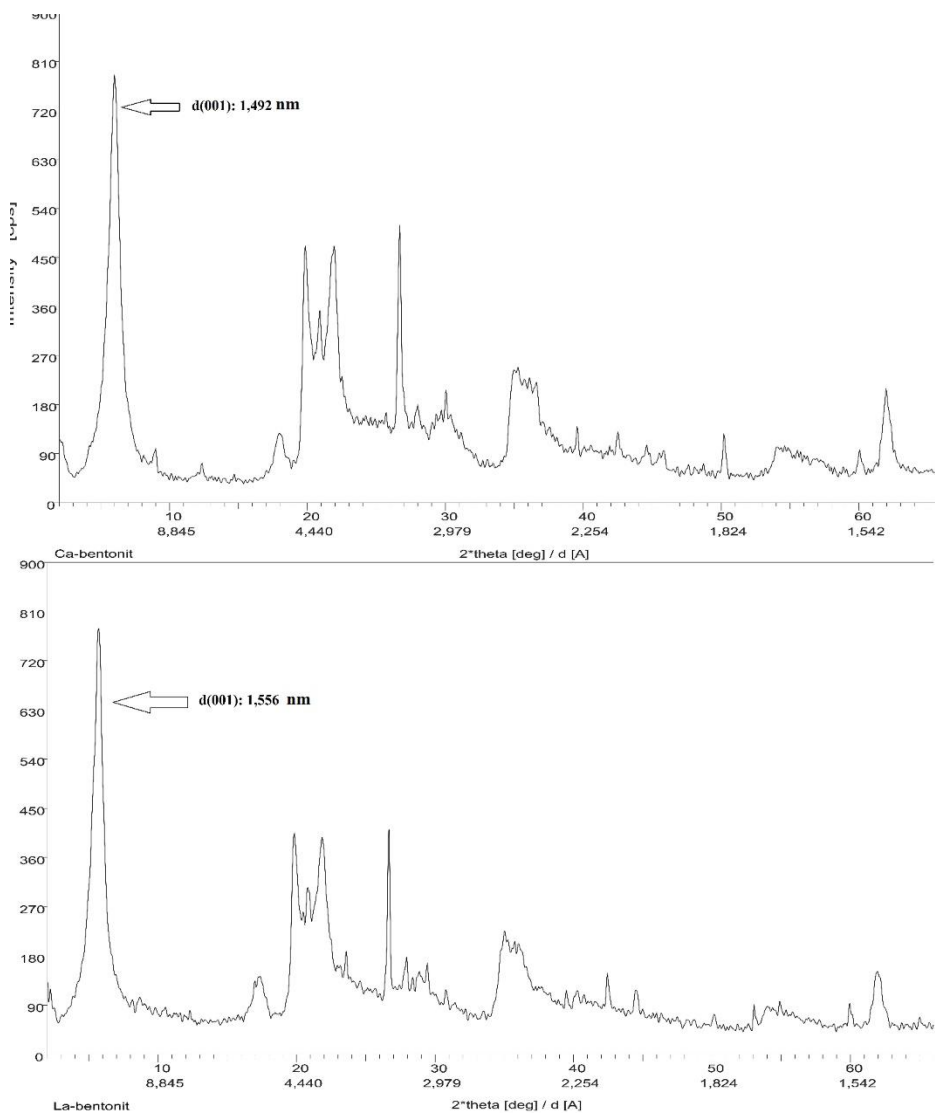
4.3. Módosított Ln-montmorillonitok d(001) bázislap távolságának meghatározása

A röntgendiffrakcióval (3.2.5. fejezet) meghatározott d(001) bázislap távolságok a lantanoidák ionsugarának függvényében a 4.3. ábrán láthatók. A pontokra egyenest illeszttem. A pontok szórásának oka az, hogy három eltérő időpontban, három kolléga (Kristály Ferenc, Kónya Péter és Kovács-Pálffy Péter), kétféle diffraktométeren (Miskolci Egyetem, Magyar Földtani és Geofizikai Intézet) végezte a méréseket, de a szórás az azonos minták esetén néhány % volt. Ez a hiba abból eredt, hogy a mérések között a mintákat nem exsikkátorban tárolták, így a bentonit természetes tulajdonsága miatt a levegő nedvességét magába szívta. A 4.3.1. ábrán a kalcium-bentonitra jellemző értéket is feltüntettem. Megállapíthatjuk, hogy a Ca^{2+} -ionok kicserélődtek a Ln^{3+} -ionokra. A Ca-bentonit d(001) bázislap távolsága 1,465 nm, míg a Ln-bentonitoké 1,556-1,580 nm tartományba esik.



4.3.1. ábra: A Ca-bentonit és a Ln-bentonitok d(001) bázislaptávolsága [nm] a rétegeközi ionok ionsugarának függvényében [pm]

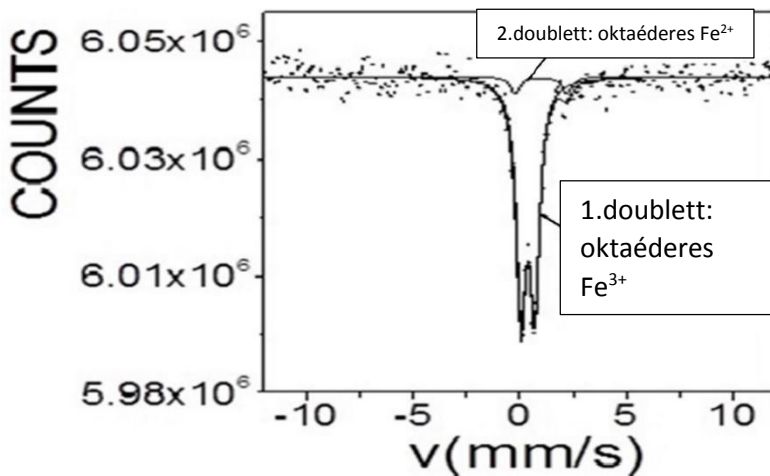
A 4.3.2. ábrán a Ca-bentonit és a La-bentonit röntgendiffraktogramjai láthatóak. A két diffraktogramot összehasonlítva láthatjuk, hogy a szerkezet a kationcsere következtében nem változott, más ásvány nem képződött.



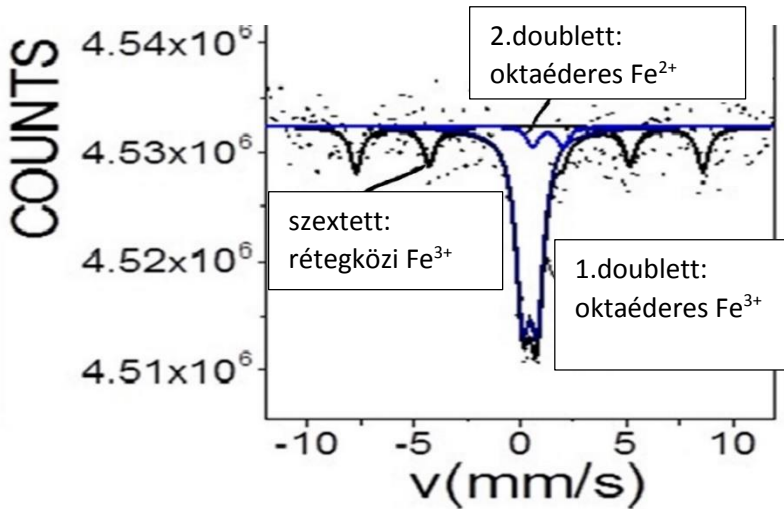
4.3.2. ábra: Ca-bentonit (felső) és a La-bentonit (alsó) XRD diffraktogramja intenzitást (cps) ábrázolva a 2θ [deg]/ d [Å] függvényében

4.4. Ca- és La-bentonit Mössbauer- spektrumainak értelmezése

Amint már azt az a 4.1. fejezetben ismertettem, néhány Ln^{3+} -ion (La, Ce, Gd, Eu és Y) nagyobb mennyiségben szorbeálódott, mint a kationcsere-kapacitás (4.1. táblázat). Ez arra engedett következtetni, hogy az imént említett lantanoidaionok talán a montmorillonit rétegek közötti térben kívül is megkötődhetnek, ugyanakkor a vastartalom is csökken. Egy lehetőség lehet, hogy az oktaéderez rétegben lévő vasionok onnan kioldódnak, és helyüket Ln^{3+} -ionok foglalják el. Erre utalnak a Mössbauer-spektroszkópiai eredmények (4.4.1 és 4.4.2. ábra), amik alapján azt állapítottuk meg, hogy a módosítás következtében az oktaéderez pozícióban lévő vasionnak egy része a rétegek közötti térbe kerül (Kuzmann és mtsai, 2015, 2016), így üres helyet biztosítva a kristályrácsban a lantanoidaionok számára.



4.4.1. ábra: A Ca-bentonit ^{57}Fe Mössbauer-spektruma 78 K hőmérsékleten



4.4.2. ábra: La-bentonit ^{57}Fe Mössbauer-spektruma 78 K hőmérsékleten

A 4.4.1. és 4.4.2. ábrán a kiindulási Ca-bentonit, illetve a La-bentonit 78 K hőmérsékleten felvett ^{57}Fe -spektrumát láthatjuk. A Ca-bentonit esetében (4.4.1. ábra) a spektrum két dublettre bontható, a La-bentonit spektrumán (4.4.2. ábra) viszont egy szextett is megjelenik. A Mössbauer-spektrumokban megjelenő szextett érzékelhetően nagy mágnesség jelenlétét mutatja. Ez arra utalhat, hogy a rétegeközi térbe kerülhet a Fe^{3+} -ion az oktaéderez térből. Viszont ez még nem bizonyítja a lantanionnak az oktaéderez helyre való becserélődését, amihez olyan nagy energiára lenne szükség, ami a kationcsere-folyamatban nem keletkezik. Ezt elméleti kémiai számítások alapján is kizártuk (Szilágyi, 2017).

4.5. Ioncsere utáni lantanoida- és vasion anyagmérleg

A bentonit kalciumionjait lantanoidaionokra cserélve XRF méréssel nagy mennyiségű vastartalom veszteséget detektáltam (4.1. fejezet), és a Mössbauer-spektrumok alapján pedig a vas egy részét a rétegeközi térben érzékeltük (4.4. fejezet). Viszont vastartalom csökkenést

a vasionok rétegek közötti térbe való áthelyeződése nem okozhatna. Ezért a természetes Ca-bentonitot és La-bentonitot ammónium-acetáttal mostam (3.2.7. fejezet). Az ammónium-acetátot azért választottam, mert a rétegekbe bekerült Fe^{3+} -ionok (4.4. fejezet) kimoshatóak vele. Továbbá ezzel a rétegek közötti térben lévő La^{3+} -ionok mennyiségét is meg tudom mérni és összehasonlítani a bentonit teljes lantán koncentrációjával (4.1. fejezet).

4.5.1. táblázat: La- és Fe- koncentrációk ammónium-acetátos mosás előtt a Ca-bentoniton és La-bentoniton 200mg mintára számolva

	La	Fe
	mol/200mg	
Ca-bentonit	-	$1,04 \cdot 10^{-4}$
La-bentonit 0,2 mol/dm ³ kiindulási oldattal készített, 25°C-on	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
La-bentonit 0,1 mol/dm ³ kiindulási oldattal készített, 25°C-on	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

Az eredmények azt mutatják, hogy az ammónium-acetát az összes lantaniont kimossa a módosított bentonitról. A tömegegyensúly 3,8 % és 5,4 % különbséget mutat a két minta esetén mosás előtt a szilárd fázison és mosás után a szűrletben mért La^{3+} -ionra nézve ($7,2 \cdot 10^{-5}$ és $7,6 \cdot 10^{-5}$ mol, és $5,4 \cdot 10^{-5}$ és $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol, a 4.5.1. és 4.5.2. táblázatok összehasonlítása alapján).

A La-bentonitból ammónium-acetáttal a töményebb La-oldattal (0,2 mol/dm³) kezelt mintából 30% vasat tudunk kimosni, míg a hígabb La-oldattal (0,1 mol/dm³) kezelt minta esetében csak 6%-ot. Ez a mennyiség jelen lehet egyéb vastartalmú ásványok formájában vagy a

rétegek között. Az összes vastartalom maradék 70, ill. 94%-a oktahedrális pozícióban helyezkedik el a kristályrácsban.

4.5.2. táblázat: La- és Fe- koncentrációk a szilárd és oldat fázisban, ammónium-acetátos kezelés esetén

	Fe			La		
	szilárd	oldat	Σszilárd, oldat mol	szilárd	oldat	Σszilárd, oldat mol
	mol/200mg	mol/20ml		mol/200mg	mol/20ml	
Ca-bentonit	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
La-bentonit 0,2 mol/dm ³ kiindulási oldattal készített, 25°C-on	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$7,65 \cdot 10^{-5}$
La-bentonit 0,1 mol/dm ³ kiindulási oldattal készített, 25°C-on	$6 \cdot 10^{-5}$	<LOD	$6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$

A lantánionnal történő kationcsere után a szilárd fázis vas mennyisége nagymértékben lecsökkent (4.5.2. táblázat). Ugyanakkor a vas mennyisége az ammónium-acetátos szűrletben is nagyon kicsi (0,04 %- a a teljes vastartalomnak vagy kisebb, mint a kimutatási határ). Ezért szükséges, hogy keressük a „hiányzó” vasat. Ezt a vas csökkenést már a 4.1. táblázatban is megfigyelhettük.

A lantán kationcsere után a szűrlet tárolóedényét HCl-val mosva, a mosó oldatot pedig beszárítva találtam meg a hiányzó vas mennyiségét (3.2.7. fejezet). Ahogy ezt láthatjuk is az anyagmérlegben (4.5.3. táblázat), a vastartalom összege a lantán-bentoniton, az ammónium-acetát mosóoldatban és a HCl-as mosóoldatban jól egyezik a Ca-bentonit összes vastartalmával. ($1,2 \cdot 10^{-4}$ és $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol a két lantán-bentonit

esetén, és $1,04 \cdot 10^{-4}$ mol a Ca-bentonit esetében). A különbség 10,1 és 15,7%. Figyelembe véve az összetett kémiai műveleteket, ezzel a hibával elfogadható az eredmény.

4.5.3. táblázat: Fe-koncentrációk az ammónium-acetátos mosás után szilárd és folyékony fázisban, továbbá a szűrlettartó edényből sósavval kiöblített oldat Fe-tartaloma

	Fe			
	szilárd	folyékony	Mintatartóról leöblített	Σszilárd, folyadék, mintatartóról leöblített
	mol/200mg	mol/20ml	mol/20ml	mol/20ml
La-bentonit 0,2 mol/dm ³ kiindulási oldattal készített, 25°C-on	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
La-bentonit 0,1 mol/dm ³ kiindulási oldattal készített, 25°C-on	$6 \cdot 10^{-5}$	<LOD	$7,01 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

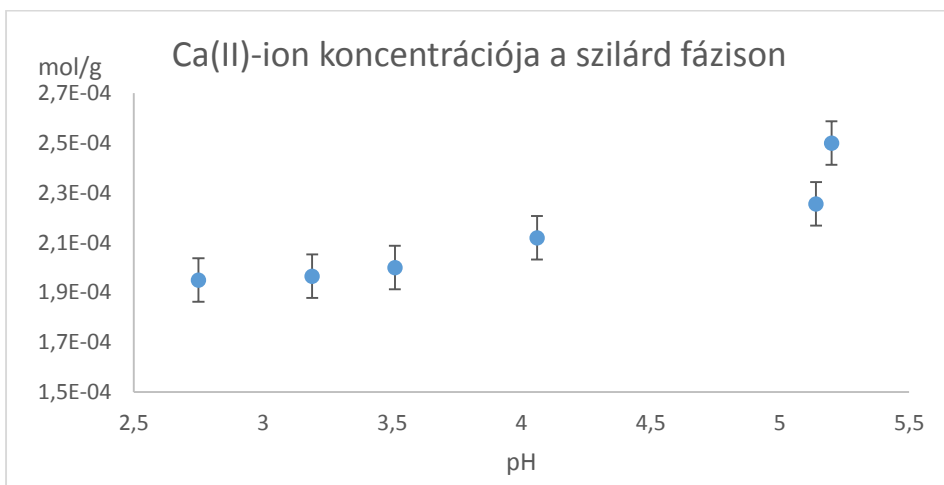
Ez az összetett, de mégis egyszerű kísérlet kiegészíti a Mössbauer-spektroszkópiai mérés eredményét (4.4. fejezet), miszerint lantanoidaionokkal való módosítás következtében a szerkezeti vas egy része a rétegek közti térbe kerül. Más része azonban a szűrlettartó edény falán FeO-OH formában van jelen.

4.6. A pH és a preparáció során használt Ln-koncentráció, mint a cserefolyamatot befolyásoló tényezők

A lantanoidaionok szerkezetmódosító hatásának vizsgálatához ismerni kellett a pH kationcserére gyakorolt hatását. Ezért a természetes Ca-bentonit viselkedését savas közegben Ln³⁺-ionok nélkül, majd Ln³⁺-ionok jelenlétében vizsgáltam. Tehát először a pH befolyását vizsgáltam

Ca-H kationcsere során. Ekkor a Ca^{2+} - és a Fe^{3+} -ion mennyiségét kísértem figyelemmel (3.2.8. fejezet).

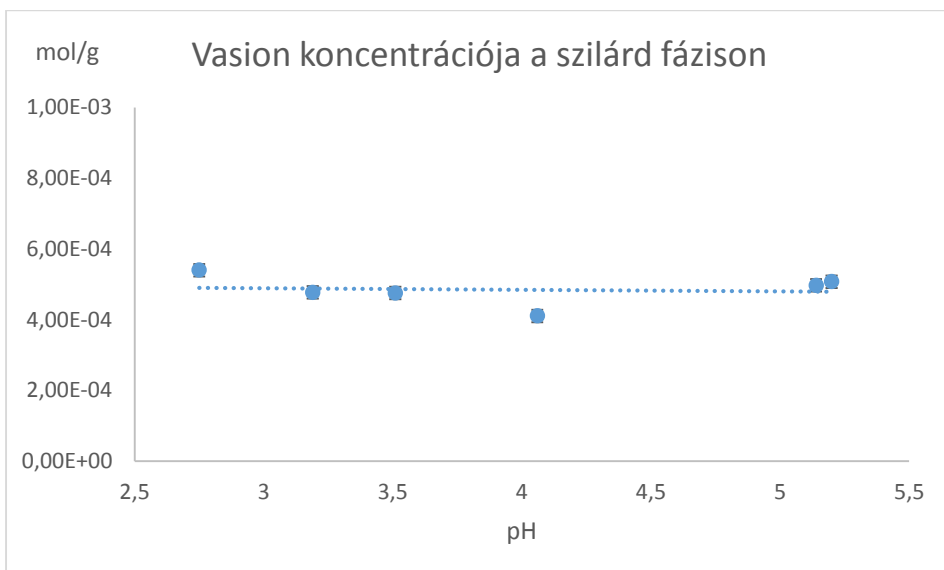
A 4.6.1. ábrán a Ca-bentonit kalciumion tartalmának (mol/g-ban) változása látható, különböző pH-jú HClO_4 -oldattal történő ioncsere után. A hidrogénion koncentrációjának növekedésével egyre több kalciumion cserélődik ki, kalcium-hidrogén-bentonit képződik. $\text{pH} < 3$ esetén azonban már a bentonit szerkezete is roncsolódhat (2.3. fejezet), ezért $\text{pH} = 3,5-5,5$ tartományban végeztem a cserekísérleteket. Összevetve a Ln^{3+} -ionokkal végzett módosítások kalciumtartalmával (4.1. fejezet), azt mondhatjuk, hogy a háromértékű ion nagyobb mértékben cseréli le a kétértékű ionokat, mint a hidrogénion. Ugyanis a legsavasabb HClO_4 -oldattal kezelt Ca-bentoniton kb. 50% Ca^{2+} -ion marad a szilárd fázison (4.6.1. ábra).



4.6.1. ábra: Ca(II)-ion koncentrációja a szilárd fázison a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-H ioncsere után

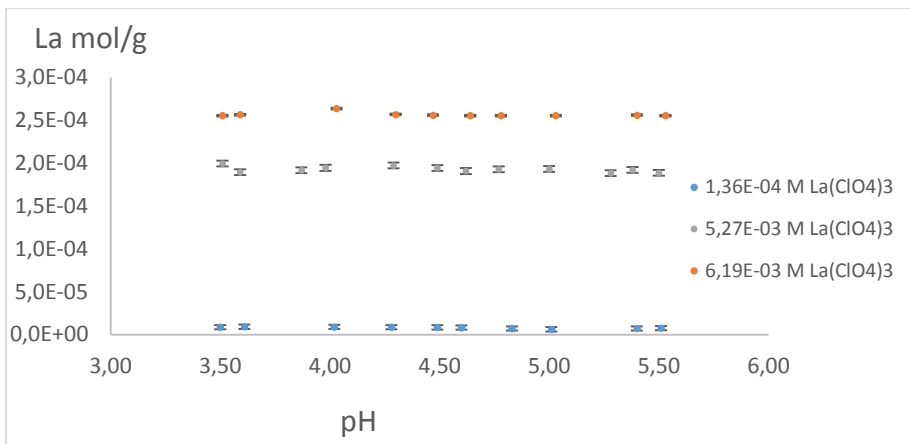
A 4.6.2. ábrán a Ca-bentonit vasion tartalmának (mol/g-ban) változása látható, különböző pH-jú HClO_4 -oldattal történő ioncsere után. A kiindulási Ca-bentonit Fe-tartalmával ($5,2 \cdot 10^{-4}$ mol/g) összehasonlítva az

eredményeket, megállapítható, hogy a HClO_4 -oldattal való kezelés után elfogadható hiba határokon belül nem változik a bentonit Fe-tartalma. Vagyis a szerkezeti vasat nem a H^+ -ion szorítja ki, ezért a lantanoidaionok lehetnek a felelősök.



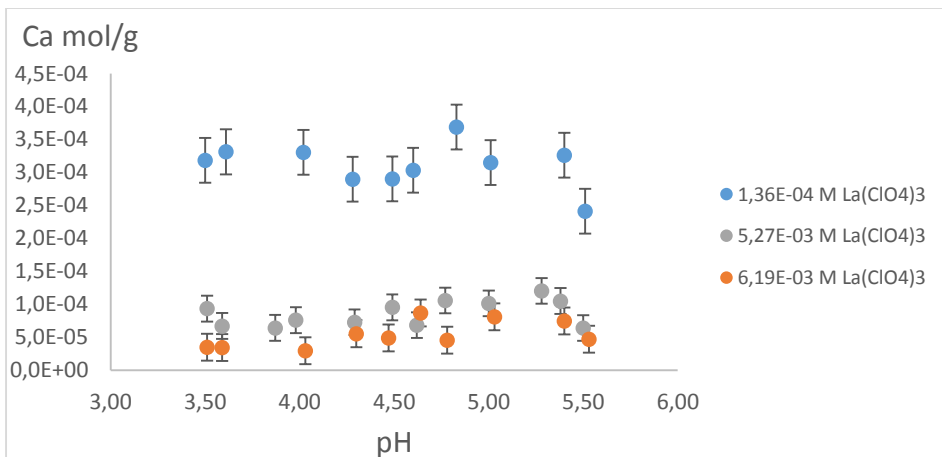
4.6.2. ábra: Vastartalom a szilárd fázison a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-H ioncsere után

Ezért hasonló kísérletben már Ln^{3+} -ionok alkalmazásával vizsgáltam a pH-t, és a koncentráció hatását és követtem a Ca^{2+} -, Fe^{3+} - és Ln^{3+} -ionok változását (3.2.8. fejezet). A 4.6.3-4.6.5. ábrán három különböző kiindulási $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ -koncentrációnál látható az említett ionok koncentrációjának változása a különböző pH-n végrehajtott cserekísérletek után. A 4.6.3. ábrán látható, hogy a La^{3+} -ionok cseréje pH-tól független, a lantanion koncentrációjának hatása viszont markáns.



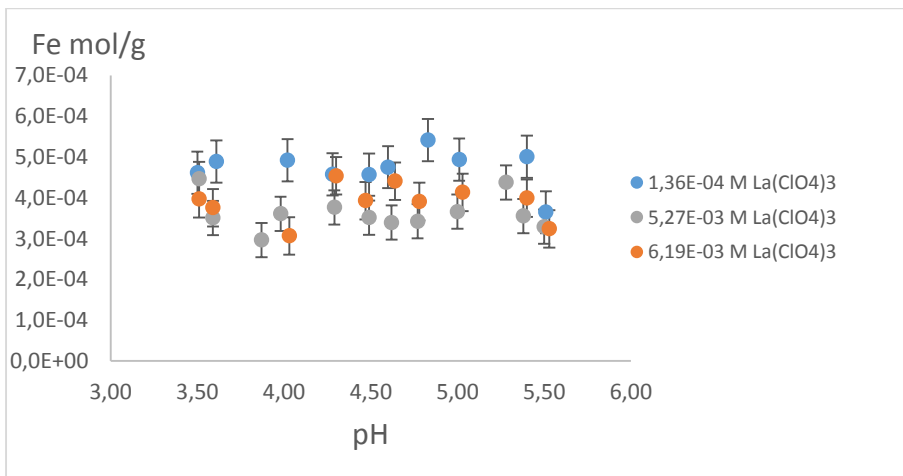
4.6.3. ábra: La-tartalom a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-La ioncsere után, három különböző kiindulási La(ClO₄)₃-koncentrációt alkalmazva

A 4.6.4. ábrán láthatjuk, hogy a kalciumion-tartalom valamennyi minta esetében számottevően csökken, fordított arányban a kiindulási lantanion-koncentrációval. A Ca²⁺-ionok kb. 90%-ban cserélődnek ki La³⁺-ionokra.



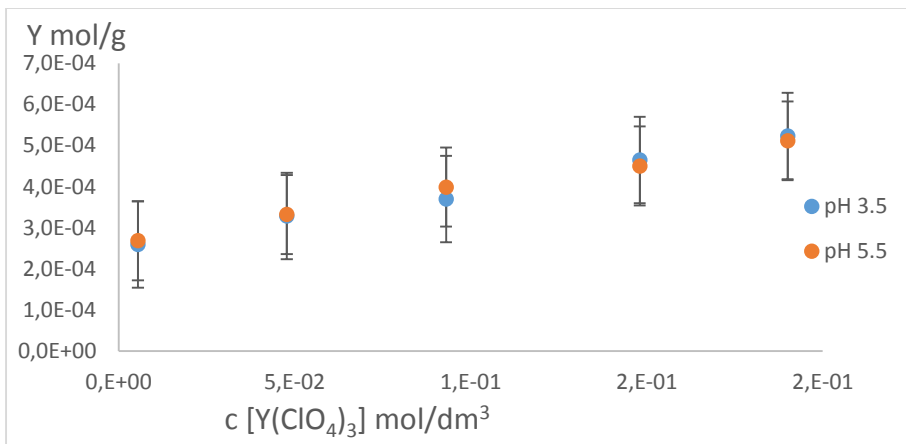
4.6.4. ábra: Ca-tartalom a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-La ioncsere után, három különböző kiindulási La(ClO₄)₃-koncentrációt alkalmazva

A szerkezeti vasion tartalom (4.6.5. ábra) változását a pH nem, csak a lantánion-koncentráció nem szignifikánsan, de befolyásolja. Tehát a szerkezeti vasat a háromértékű lantánion szorítja ki. Ehhez legalább $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ koncentráció-tartományú lantánion-oldat kell.



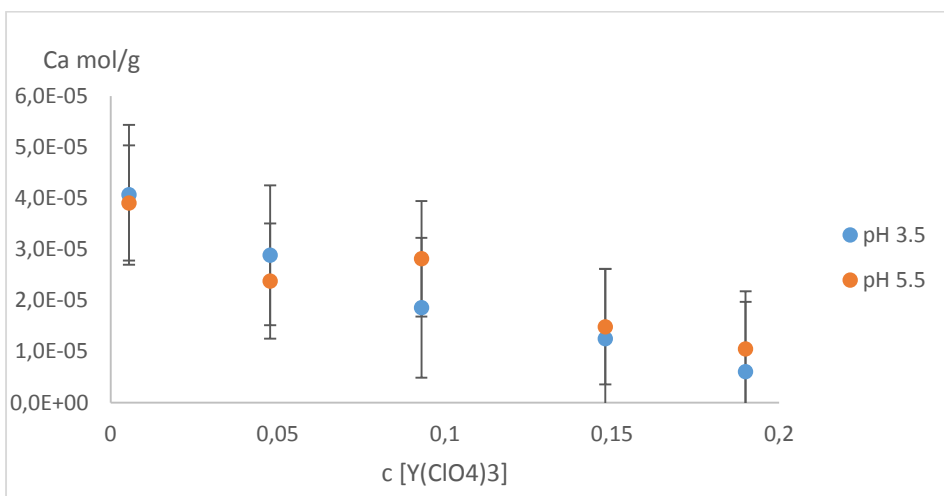
4.6.5. ábra: Fe-tartalom a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-La ioncsere után, három különböző kiindulási La(ClO₄)₃-koncentrációt alkalmazva

A lantánionhoz hasonló kísérleteket végeztem Y³⁺-ion cseréjével is. A vizsgálatokat ugyancsak 3,5-5,5 pH-tartományban végeztem, de az ittriumion koncentrációját tovább növeltem. Az eredményeket a 4.6.6-4.6.8. ábrán mutatom be. A lantánionnal végzett kísérletekhez hasonlóan megállapítható, hogy a Ca-Y kationcserére sincs befolyással a pH, viszont a koncentráció növekedésével egyre több Y³⁺-ion kerül a bentonitra.



4.6.6. ábra: Y- tartalom a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-Y ioncsere után, öt különböző kiindulási Y(ClO₄)₃-koncentrációt alkalmazva

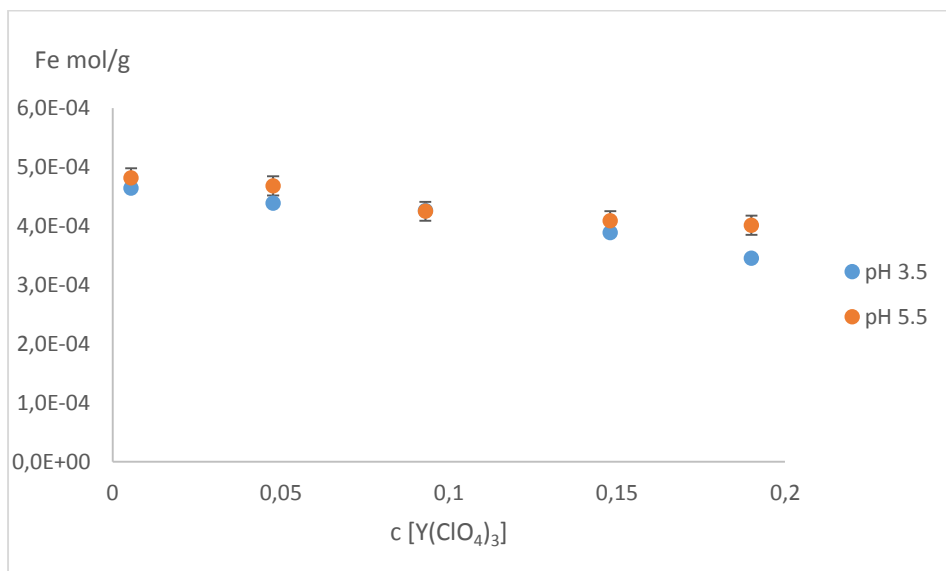
Ezzel párhuzamosan a kiindulási Y(ClO₄)₃ növekedésével egyre több kalciumion cserélődik ki, a 0,2 mol/dm³-os itriumion-koncentrációjú oldatot alkalmazva, csaknem 100%-ban oldatba kerül a kalciumion.



4.6.7. ábra: Ca- tartalom a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-Y ioncsere után, öt különböző kiindulási Y(ClO₄)₃-koncentrációt alkalmazva

A szerkezeti vastartalmat (4.6.8. ábra) a pH kevésbé befolyásolja, de az ittriumion koncentrációja jelentős hatású.

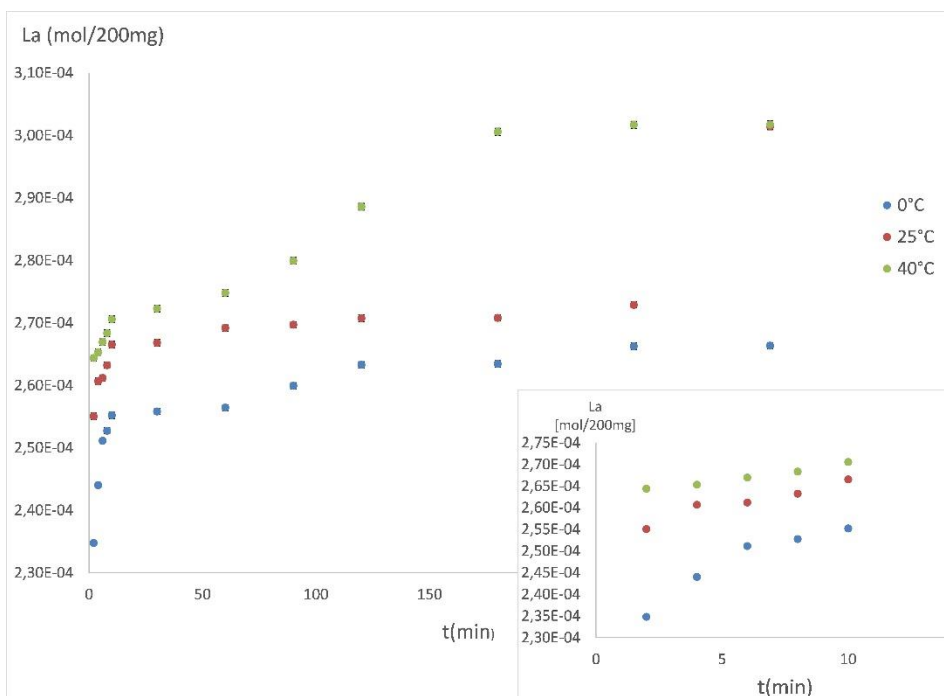
Mindkét ion (lantán- és ittriumion) esetén megfigyelhető tehát, hogy a Ca-Ln kationcsere lényegében független a pH-tól, és függ a felhasznált Ln-perklorát oldat töménységétől. A nagy koncentrációban jelenlévő Ln^{3+} -ionok csaknem teljesen lecserélik a rétegek közötti Ca^{2+} -kationokat, eközben a szerkezeti vasnak a 30-50%-át kiszorítják az oktaéderez rétegből. A kilépő vasionok egy része a rétegek közötti térbe kerül (4.4 fejezet), másik része pedig FeO-OH formájában kicsapódik és lerakódik a kísérleti edény falán (4.5 fejezet). Ezért a hatásért a Ln^{3+} -ion a felelős, hiszen hasonlóan nem tapasztaltam a Ca-H kationcsere során.



4.6.8. ábra: Fe- tartalom a pH függvényében 200mg Ca-bentoniton 25°C-on végzett Ca-Y ioncsere után, öt különböző kiindulási $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ -koncentrációt alkalmazva

4.7. La^{3+} szorpció kinetikai vizsgálata Ca-bentoniton

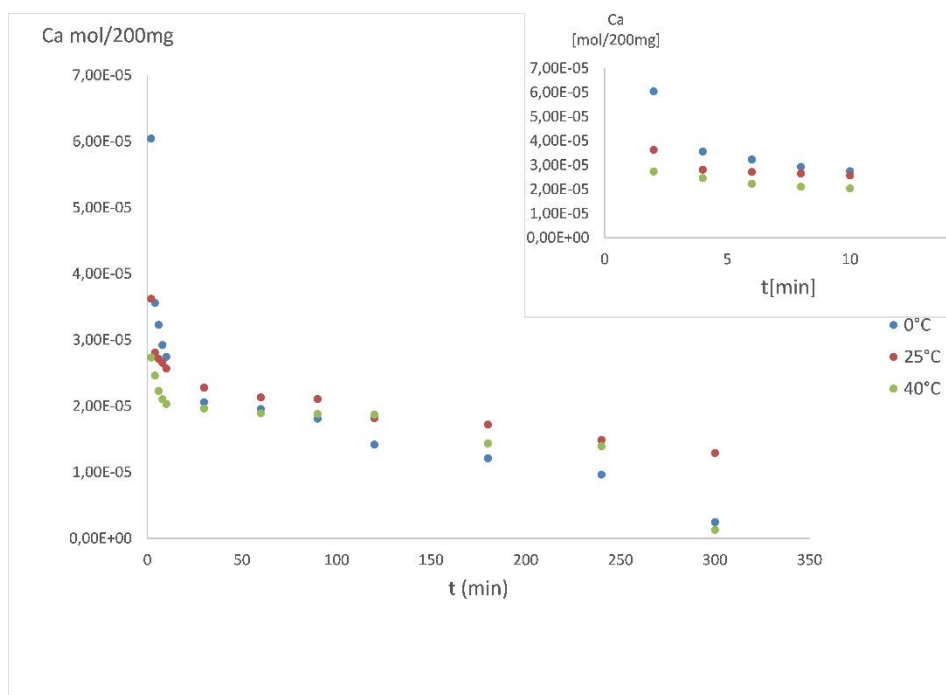
A La^{3+} -ion szorpció kinetikáját a 3.2.9. alfejezetben ismertetett módon vizsgáltam. A 4.7.1. ábrán látható a bentoniton megkötött La^{3+} -ion mennyisége látható az idő függvényében különböző hőmérsékleteken. Megfigyelhető, hogy az idő elteltével és a hőmérséklet növekedésével egyre több lantanion kerül a bentonitra, de a kinetikai görbéknek különböző szakaszai vannak. Kb. 10 percnél és 2 óránál egy-egy törést látunk.



4.7.1. ábra: Bentonit La^{3+} -ion koncentrációja az idő (min) függvényében, különböző hőmérsékleteken (0°C, 25°C és 40°C-on) La-Ca-bentonit reakciója során

Mivel a lantanionok megkötődése a kalciumionok cseréjével jár, a 4.7.2. ábrán a Ca^{2+} -ion koncentrációjának változását is bemutatom az idő függvényében, a különböző hőmérsékleteken. Az idő elteltével egyre

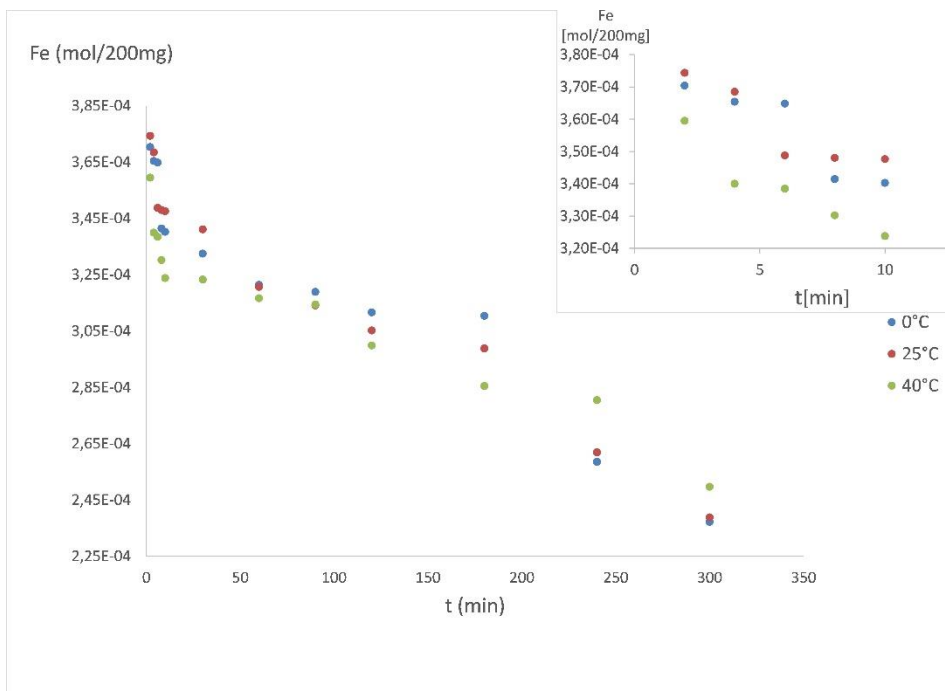
kevesebb Ca^{2+} -ion marad a bentoniton. Ahogyan azt a La^{3+} -ion esetében láttuk, itt is ugyanúgy három szakaszra oszlik a kinetikai görbe. Szembetűnő még, hogy a Ca^{2+} -ion csökkenése kissé függ a hőmérséklettől is. Rövid idő alatt (kb. 10 perc) kb. 80%-ban megtörténik a Ca^{2+} -ionok cseréje, 5 óra elteltével ez a folyamat gyakorlatilag teljesen végbemegy. A kiindulási Ca-bentonit kalcium tartalma $1,62 \cdot 10^{-4}$ mol/200mg, az első 10 perc után a Ca-tartalom pedig $2 \cdot 10^{-5}$ mol/200mg, ez 88%-os csökkenést jelent szám szerint.



4.7.2. ábra: Bentonit Ca^{2+} -ion koncentrációja az idő (min) függvényében, különböző hőmérsékleteken (0°C, 25°C és 40°C-on) La-Ca-bentonit reakciója során

A bentonit vaskoncentrációjának változását a 4.7.3. ábrán láthatjuk. Itt is elmondható, hogy az idő függvényében egyre kevesebb vas

marad a bentonitban, ami kissé függ a hőmérséklettől. Az első 10 percben a bentonit elveszti vastartalmának kb. 20%-át. 30-190 perc között a vaskoncentráció lassan csökken, de az idő előrehaladtával közel 50% vasvesztéset érünk el. Tehát mindhárom elem esetén három szakaszból álló kinetikai görbét kapunk.



4.7.3. ábra: Bentonit Fe^{3+} -ion koncentrációja az idő (min) függvényében, különböző hőmérsékleteken (0°C , 25°C és 40°C -on) La-Ca-bentonit reakciója során

A kinetikai kísérletek kiértékelése nem egyszerű, hiszen három szakaszra oszló, lépcsős görbét kaptam. A maximálisan megkötött lantán mennyiségét (a_B) a pszeudo-elsőrendű kinetikai modellel (16.) számolhatnám, csakhogy a lépcsős görbére nem illeszthető ez az exponenciális függvény.

$$a = a_B \times (1 - \exp(-kt)) \quad (16.),$$

ahol t az idő, a a lantán koncentrációja bármelyik időpillanatban, a_B a maximálisan megkötött lantán mennyisége, k a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó.

Ugyanez a megállapítás igaz a pszeudo-másodrendű kinetikai modellre is (17-18. egyenletek) (Molu és Yurdakoç, 2010):

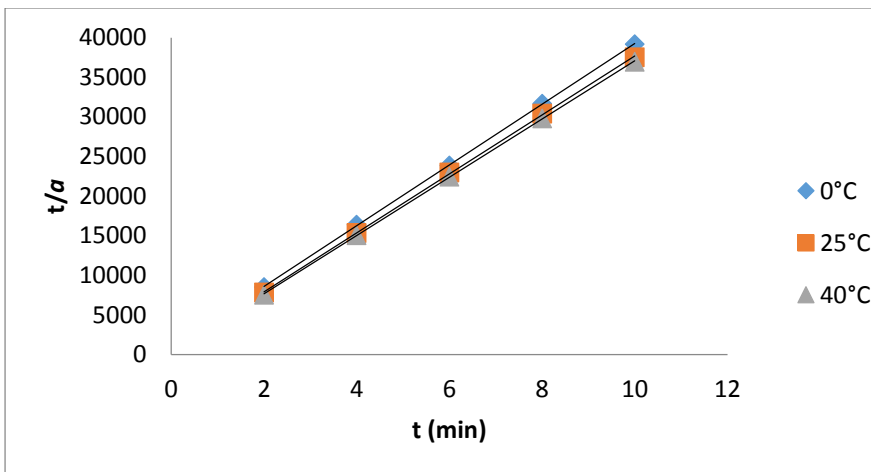
$$a = \frac{a_B^2 kt}{1 + a_B kt} \quad (17.),$$

illetve linearizált formában:

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{ka_B^2} + \frac{t}{a_B} \quad (18.),$$

ahol minden jelölés megegyezik a pszeudo-elsőrendű kinetikánál alkalmazott jelöléssel. A konstansok meghatározhatóak (a_B és k ; 4.7.2. táblázat) a meredekségből és a tengelymetszetből, ha ábrázoljuk a t/a -t a t függvényében. A kiértékelést a három szakaszt külön figyelembe véve végeztem, mind a három ion esetében a pszeudo-másodrendű kinetikai modell szerint.

A szakirodalmak általában a regressziós négyzetek egyhez való korrelációjából szokták eldönteni az adott modell alkalmazhatóságát. A 4.7.5. ábráról látszik, hogy nagyon jó R^2 értékeket kaptam, (0,9979 - 1). A Ca^{2+} -, és a Fe^{3+} -ionok esetében is ugyanezt a tendenciát követtem és hasonlóan jó R^2 értékeket kaptam.



4.7.5. ábra: Ca-bentoniton végzett La^{3+} szorpciós kinetikájának értékelése pszeudo-másodrendű kinetikai modell szerint az első szakaszban (2min-10min), La^{3+} -ionra, 0°C , 25°C és 40°C -on (200 mg Ca-bentoniton, 20 cm^3 $0,026\text{ mol/dm}^3$ $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{pH}=5,3$).

Mindhárom szakaszban kiszámoltam mindhárom ion megkötődésének illetve kilépésének aktiválási energiáját (E_a), a kinetikai eredményeket Arrhenius egyenlete alapján értékeltem ki. Az E_a az $\ln(k)$ és $1/T$ függvény meredekségéből számoltam (19.).

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (19.)$$

ahol E_a az aktiválási energia (kJ/mol), R az egyetemes gázállandó ($8,314\text{ J/K mol}$), T a hőmérséklet (K) és k_0 az Arrhenius konstans (Chubar és mtsai, 2005).

4.7.2 táblázat: La-bentonit kinetikai paramétereit és az E_a értéke La³⁺-, Ca²⁺- és Fe³⁺-ionra nézve a három szakasz esetén, a Ca-bentoniton.

	0-10 min			30-120 min			180-300 min		
	E_a [kJ/mol]	a_B [mol/g]	k [min ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	a_B [mol/g]	k [min ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	a_B [mol/g]	k [min ⁻¹]
La 0° C	18	2,61*1 0 ⁻⁴	15446	9	2,66* 10 ⁻⁴	2218	14	2,71* 10 ⁻⁴	785
La 25° C		2,69*1 0 ⁻⁴	28076		2,72* 10 ⁻⁴	5984		2,88* 10 ⁻⁴	657
La 40° C		2,72*1 0 ⁻⁴	42008		2,94* 10 ⁻⁴	1012		3,04* 10 ⁻⁴	1989
Ca 0° C	14	2,43*1 0 ⁻⁵	31853	26	1,31* 10 ⁻⁵	5838	46	5,00* 10 ⁻⁷	20000
Ca 25° C		2,42*1 0 ⁻⁵	65001		1,73* 10 ⁻⁵	5772		9,41* 10 ⁻⁶	1254
Ca 40° C		1,89*1 0 ⁻⁵	67418		1,84* 10 ⁻⁵	32080		1,13* 10 ⁻⁶	1967
Fe 0° C	5	3,31*1 0 ⁻⁴	8992	6	3,06* 10 ⁻⁴	1192	4	1,75* 10 ⁻⁴	73
Fe 25° C		3,39*1 0 ⁻⁴	13111		2,96* 10 ⁻⁴	758		1,84* 10 ⁻⁴	78
Fe 40° C		3,17*1 0 ⁻⁴	11107		2,94* 10 ⁻⁴	918		2,10* 10 ⁻⁴	92

A 4.7.2. táblázat adatai alapján elmondhatjuk, hogy három mechanizmus váltás történik (Donat és mtsai, 2005; Naranjo és mtsai, 2013). A kinetikai görbék és azok adatai alapján feltételeztem egy modellt, amellyel a lantanion megkötődése és a kalciumionok cseréje, valamint a vasionoknak a rácsból való kiszabadulása értelmezhető. Szakirodalomban nem találtam hasonló jelenséget, így megfigyelésem újnak tekinthető. A jelenség magyarázatára ezen okból csak javaslatot teszek. Feltételezésem szerint, az első szakaszban már elkezdődik a vasionok diffúziója a rétegek

között, ami a háromértékű ionok nagy koncentrációjának köszönhető. Megfigyelhető, a második szakasznál a vasionok E_a értékének a maximuma, ahol a lantanoidaion E_a értékének minimuma van. Tehát feltételezhető, hogy az első szakaszban történik egy gyorsan végbemenő kationcsere, miközben a rácsban lévő vasionok lassan diffundálnak. Majd a harmadik szakaszban, - feltételezésem szerint - újabb helyek szabadultak fel, megint elindul egy gyors kationcsere hajtotta kémiai folyamat a kétértékű kalciumion és a háromértékű lantanoidaion között. Látszik, hogy a lantanoidák által végrehajtott cserereakció a rétegrácsban található vasionok diffúzióját már az első percben elindítja. A kinetikai kísérletek is igazolják az eddigi feltételezést (4.4 - 4.5. fejezet), ugyanis a kinetika előrehaladtával a lantanoidaion helyet készít magának úgy, hogy a vasion eldiffundálásával megnöveli a negatív rétegtöltést és a kationcserekapacitását az agyagásványnak, vagyis a harmadik szakaszban tovább folytatódik a lantanionok megkötődése, amelyet alátámaszt a harmadik szakasz magas E_a értéke La^{3+} - ion esetén.

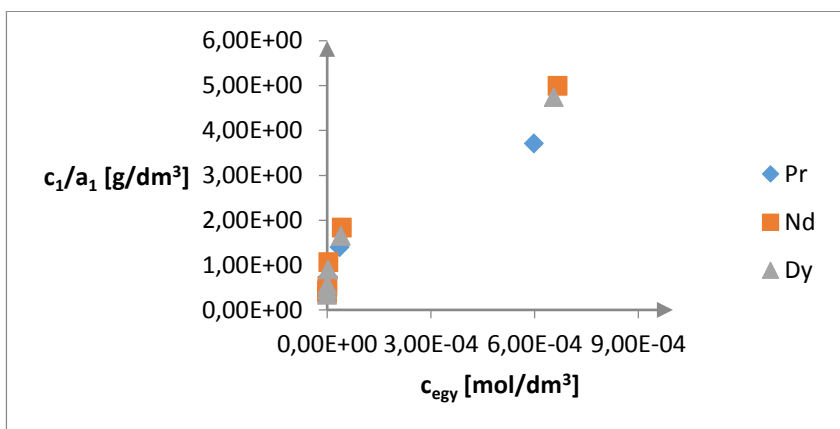
4.8. Cézium(I)-ion szorpciója Ln-bentonitokban

Az optimális szorbenstömeg: oldattérfogat arányt a 4.8.1. táblázat adatai alapján állapítottam meg (3.2.10. fejezet). 80% körüli cserét értem el a hordozómentes Cs-137 szorpciójánál 50 mg Ln-bentonitot alkalmazva, így ezt a tömeget használtam a szorpciós izotermák elkészítéséhez.

Az egyértékű cézium- és háromértékű lantanoidaion heterovalens ioncsere izotermáját láthatjuk a 4.8.1. ábrán, amikor a heterovalens ioncserében résztvevő ionok koncentrációi ugyanabban a nagyságrendben vannak, akkor nem-lineáris lefutású görbét kapunk.

4.8.1. táblázat: A Cs-137 szorpciójához a megfelelő lantanoida-bentonit tömegek kiválasztása

Minta	Szorbens tömeg [mg]	Szorpció térfogata [cm ³]	Szorpció szuszpenzió pH-ja	Kísérleti hőmérséklet [°C]	cseré%
Dy-bentonit	20	20	6,5	25	70,7±3
Dy-bentonit	50				85,0±3
Nd-bentonit	20				69,3±3
Nd-bentonit	50				82,7±3
Pr-bentonit	20				68,6±3
Pr-bentonit	50				85,7±3



4.8.1. ábra: Egyértékű cézium- és háromértékű lantanoidaion heterovalens ioncseréje: a Cs⁺- megoszlása (c_{Cs}/a_{Cs}) az egyensúlyi Cs⁺- koncentráció (c_{Cs}) függvényében

A 4.8.1. ábra felhasználható a 13. egyenlet (2.7. fejezet) segítségével a felület aktív helyeinek száma (ζ), és a K paramétereknek (4.8.2. táblázat) a kiszámítására.

4.8.2. táblázat: Cs-Ln kationcserélési folyamatok izoterma paraméterei

	ζ [mol/g]	K
Cs-Pr	$6 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-6}$	37,7±7,8
Cs-Nd	$6,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$	108,8±29,4
Cs -Dy	$5,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$	69,5±20,9

Az eredmények alapján elmondható, hogy a heterogén csereizoterma a felület aktív helyek (ζ) számának nagy pontossággal való meghatározására alkalmas. A Ca-bentonit CEC értéke egyértékű ionokra nézve $8,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g, a ζ -val nagyságrendbeli egyezést mutat ± 18 -25% hibával. A kationcsere egyensúlyi állandók (K) értékének szórása elég nagy, -amit az izoterma egyenlet okoz- így legfeljebb a kationok relatív preferenciáját lehet csak összehasonlítani (Nagy és mtsai, 2015).

4.9. $^{36}\text{Cl}^-$ -ion és a $^{137}\text{Cs}^+$ -ion migrációja Ln-bentonitokban

A radioaktív izotópok és az agyagkőzetek kölcsönhatásba kerülhetnek a felszín alatti vizekkel. Az agyagkőzetek kationmegkötő tulajdonságának köszönhetően a radioaktív kationokat is képes megkötni, így befolyásolva azok migrációjának sebességét. Ezt a folyamatot laboratóriumi körülmények között a 3.2.11. fejezet alapján vizsgáltam. Ehhez a kísérlethez kialakított migrációs cellák vázlatrajzát mutattam be a 3.2.15. képen. Az eredmények kiértékeléséhez a Fick II. törvényének a cellákra alkalmazott megoldását alkalmaztam (20. egyenlet) a következő peremfeltételek mellett: $C=C_0$, $x=0$ -ban (ami a kloridiont tartalmazó oldat és a bentonit minta érintkezési felületét jelenti) és $t > 0$ -ban (Crank, 1979). Így az idő függvényében láthattam az akceptor cella aktivitásának növekedését, ill. a hely függvényében a szeletelt minták aktivitásának változását tudtam követni.

$$C_{x,t} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_m t}} \quad (20.), \text{ ahol}$$

a $C_{(x,t)}$ a koncentrációja az ionoknak x helyen t időben, C_0 : a kiindulási koncentráció, az erfc : hibafüggvény, x : hely, t : idő, D_m : migrációs együttható, ahol:

$$\operatorname{erfc} Z = 1 - \operatorname{erf} z; Z = \frac{x}{2\sqrt{D_m t}} \quad (21.),$$

az $\operatorname{erfc} Z$ a kiegészítő hibafüggvény.

A látszólagos migrációs együttható (D_m) olyan összetett paraméter, amely függ a porozitástól, az ionnak a vízben mért diffúziós együtthatójától és a szorpciós folyamatoktól (Tournassat, 2011; Kozaki és mtsai, 1998).

A D_m meghatározható a $C_{(x,t)}$ függvényből, ha $x = \text{állandó}$. Az akceptor cellából vett minták radioaktív intenzitása ($I_{(x,t)}$) arányos a koncentrációval:

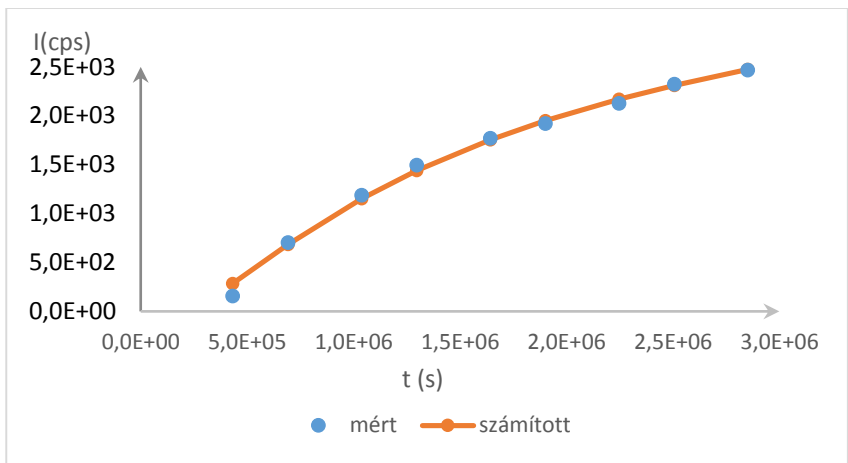
$$I_{x,t} = k\lambda V N_A C_{x,t} \quad (22.)$$

ahol k a mérési határfok, λ az izotóp bomlási állandója, V a mintaoldat térfogata, N_A az Avogadro-szám, a $C_{(x,t)}$ ionkoncentráció x helyen, t időben.

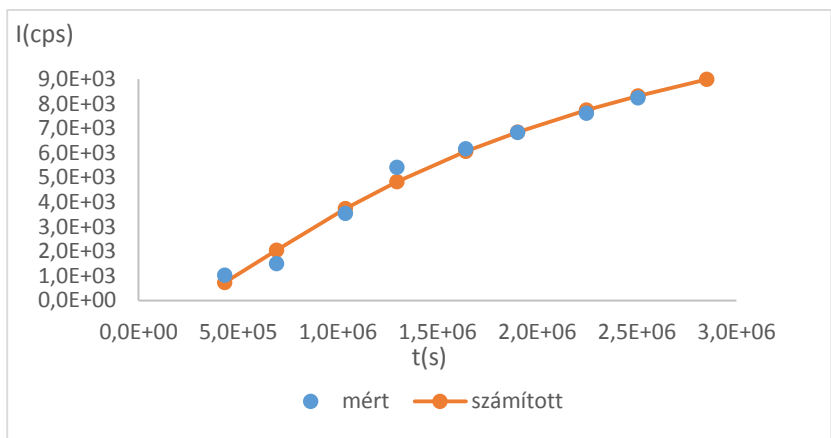
A (21.) és (22.) egyenletek összevont alakját használtam:

$$I_{x,t} = I_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_m t}} \quad (23.)$$

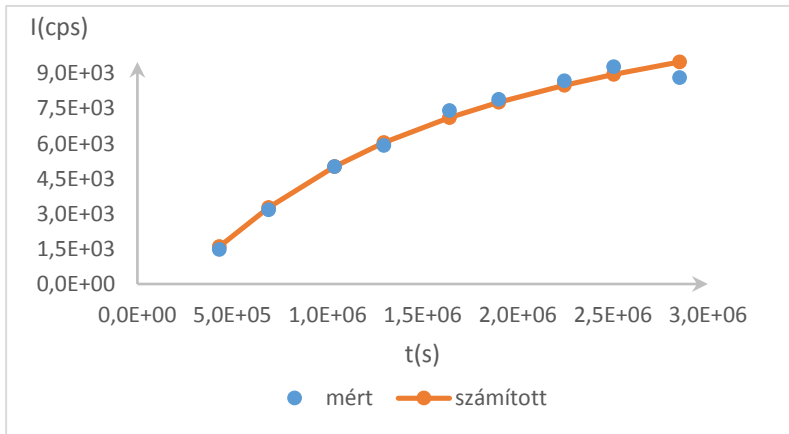
A szeletelt minták esetén $t = \text{állandó}$ feltétel mellett, ugyanezt a függvényt használtam. Az eredmények kiértékeléséhez a „Scientist” nevű programot használtam. Az 4.9.1.- 4.9.4. ábrákon a kloridion migrációja során az akceptor cellákból vett oldat minták aktivitását ábrázoltam az idő függvényében. Az 4.9.5.-4.9.6. ábrákon a céziumion migrációja során kapott szeletelt pasztillák aktivitását ábrázoltam a távolság függvényében (Kovács, 2015).



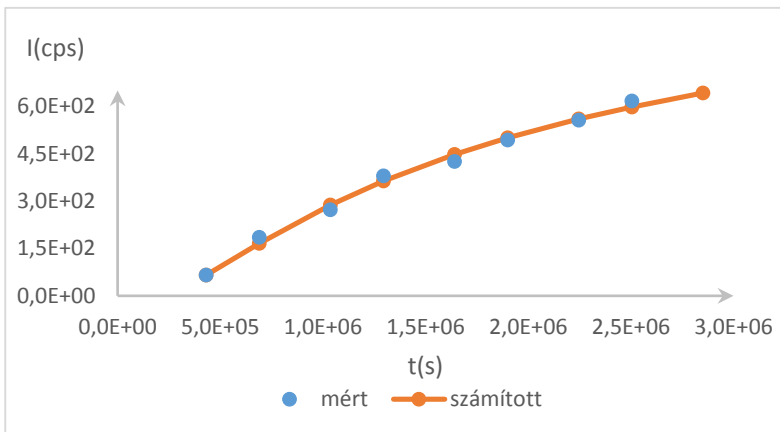
4.9.1. ábra: A kloridion migrációja La-bentonitban: az akceptor cella aktivitásának időbeli változása



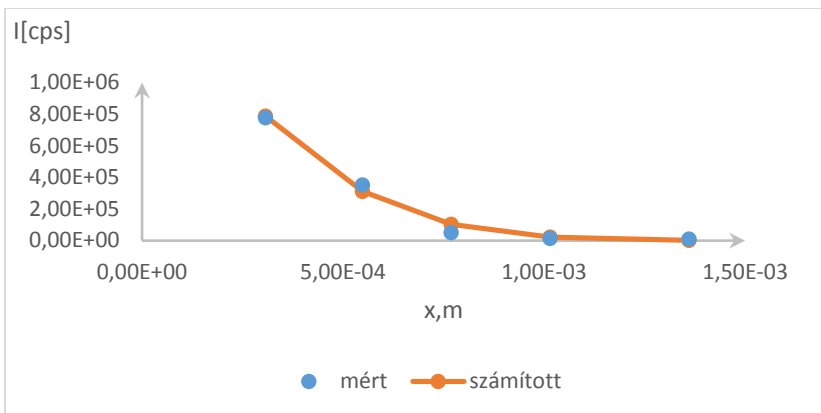
4.9.2. ábra: A kloridion migrációja La-bentonitban: az akceptor cella aktivitásának időbeli változása



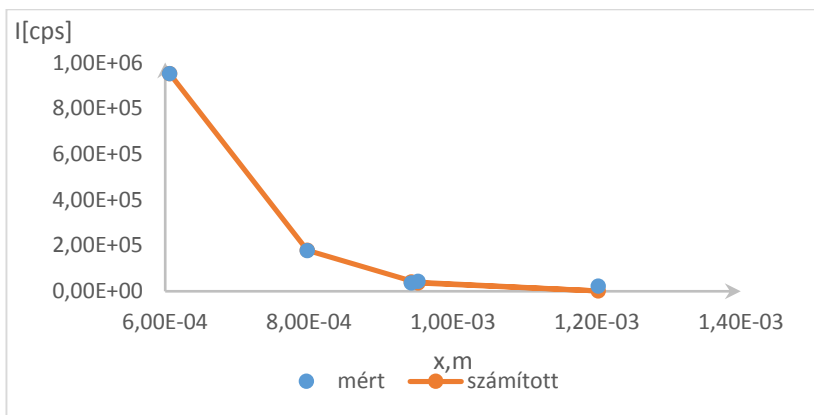
4.9.3. ábra: A kloridion migrációja Pr-bentonitban: az akceptor cella aktivitásának időbeli változása



4.9.4. ábra: A kloridion migrációja Pr-bentonitban: az akceptor cella aktivitásának időbeli változása



4.9.5. ábra: A céziumion migrációja La-bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitásának távolságbeli változása



4.9.6. ábra: A céziumion migrációja Pr-bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitásának távolságbeli változása

A migrációs együttható megállapításához két párhuzamos cellában végeztem a kísérleteket a La- és a Pr-bentonit esetében is. A 4.9.1. táblázatban foglaltam össze a ^{36}Cl -ra és a ^{137}Cs -ra kapott migrációs együtthatók értékeit. A mérési hibák értéke $\pm 25\%$, ami elfogadható, természetes mintákkal való munkánál.

4.9.1. táblázat: Kloridionok és a céziumionok migrációs együtthatói Ln^{3+} -bentonitokban

Ln^{3+} -bentonit	Ionok	D [m^2/s]	Mérési hiba [\pm]
<i>La</i> -bentonit	$^{36}\text{Cl}^-$	4,88E-12	9,5E-13
<i>Pr</i> -bentonit		8,45E-12	9,2E-13
<i>La</i> -bentonit	$^{137}\text{Cs}^+$	1,48E-14	6,3E-15
<i>Pr</i> -bentonit		2,94E-14	3,6E-15

A kloridion és céziumion migrációs együtthatójának értékei között két nagyságrendbeli eltérést tapasztaltam. Megállapíthatom, hogy a kationok migrációs sebessége az anionok migrációs sebességéhez képest kisebb, ami a kationok szorpciójával, ill. a Ln-Cs-ioncserével van összefüggésbe.

5. Összefoglalás

Természetes kalcium-bentonitot módosítottam lantanoidaionokkal. Több radioanalitikai módszerrel bizonyítottam, hogy megtörténik a kétértékű ionok háromértékű ionokra való cseréje. Eközben a módosított montmorillonitnak a szerkezeti változásait is figyelemmel kísértem. Vizsgáltam továbbá egyértékű $^{137}\text{Cs}^+$ - ion szorpcióját, ill. a $^{137}\text{Cs}^+$ - és $^{36}\text{Cl}^-$ -ionok migrációját lantanoida-bentonitokban.

A Ln-montmorillonitok előállítását követően a bentonit Ca^{2+} -, Fe^{3+} - és Ln^{3+} -ion tartalmát XRF mérés technikával határoztam meg. Néhány lantanoidaion – Y^{3+} -, La^{3+} -, Ce^{3+} -, és Gd^{3+} - esetén a megkötött mennyiség a kationcsere-kapacitást meghaladja, miközben a szerkezeti vastartalom is csökken. Röntgendiffrakciós vizsgálatok kristályszerkezetbeli változásokat nem mutattak. A d(001) bázislap távolságnak a növekedése sikeres kationcserére utal. SEM (EDX) méréssel láthattuk, a montmorillonitot jellemző felületet, és a Ln^{3+} -ionok homogén elhelyezkedését a montmorillonitban.

Kerestem a lantanoidaionok kationcsere-kapacitást meghaladó szorpciójának és a szerkezeti vastartalom csökkenésének az okát és összefüggését. ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai mérések rétegeközi Fe^{3+} -ionok jelenlétét mutatták, ami a kiindulási kalcium-bentonitnál nem jelentkezik. Nagy koncentrációjú lantanoidaion-oldattal végezve a kationcserét, a montmorillonitban lévő oktaédes vas egy része a rétegeközi térbe kerül, másik része pedig kioldódik, majd hidrolizál és FeO-OH formájában van jelen. A hőmérséklet növekedésével, egyre több lantanoidaion szorbeálódik a bentoniton. A pH és a lantanoidakonzentráció együttes hatásának vizsgálata lantan- és itriumion esetén azt mutatta, hogy a szorpciót a pH csak nagyon kis mértékben befolyásolja, a koncentráció növelésének hatása jelentős. Már kis koncentrációnál ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) is van kismértékű vaskonzentráció-csökkenés a bentonitban. A lantanoidaion szorpció kinetikai vizsgálata során megállapítottam, hogy lantanoida-, kalcium- és vasionok koncentrációja három lépcsős változáson megy át. Kiértékelésére nem találtam modellt, hanem a három lépcsőt a három ionra külön-külön értékeltem ki. Feltételeztem azt, hogy a kétértékű kalciumionok háromértékű lantanoidaionokra való cseréje mellett már az első pillanattól megkezdődik a vasionok diffúziója az oktaédes rétegből, ami a lantanoidaionok nagy koncentrációjának köszönhető. Ez függ a hőmérséklettől is, viszont a pH csak kis befolyással van a háromlépcsős folyamatra.

Kísérletekkel és radioanalitikai módszerekkel is igazoltam azt a tudományos világban is újnak számító eredményt, miszerint a lantanoidaion helyet készít magának úgy, hogy a vasion eldiffundál az oktaédes rétegből, ami megnöveli a negatív rétegtöltést és a kationcsere-kapacitását az agyagásványnak. Ezzel magyarázva a lantanoidaionok

kationcsere-kapacitáson túli szorpcióját és a szerkezeti vaskoncentráció csökkenés kapcsolatát.

A Ln-montmorillonit negatív rétegtöltésének növekedése röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) mérésekkel bizonyítható. Ugyanis a szilikát szerkezetére a Si 2s (2p) és O 1s fotoelektron kötési energiáik közötti pozitív, vagy negatív korrelációk utalnak (Seyama és Soma, 1985, 1988). A fotoelektron kötési energiáinak értéke csökken a szilikát negatív rétegtöltésének növekedésével. A lantanoidaion kationcsere-kapacitáson túli szorpciója és a vastartalom csökkenés miatt e kötési energiák csökkenést várom. Ez nyomós bizonyíték lehet, arra hogy a bentonit képes ekkora szerkezeti változásra lantanoidaionok jelenlétében.

A Pr-, Dy- és Nd-bentonitokon $^{137}\text{Cs}^+$ -ionnal végeztem szorpciós kísérleteket. Megállapítottam, hogy megtörténik a háromértékű ionok cseréje egyértékű ionokra. Az általunk levezetett csereizoterma heterogén rendszerben alkalmazható a felület aktív helyek számának meghatározására, viszont a kationcsere egyensúlyi állandók értékének nagy szórása miatt legfeljebb a kationok relatív preferenciájának összehasonlítására alkalmazható. A La-, Pr-bentonitokon $^{36}\text{Cl}^-$, $^{137}\text{Cs}^+$ -ionokkal végzett migrációs kísérletek alátámasztják, hogy a látszólagos migrációs együttható meghatározására alkalmazott mintavételes módszer alkalmas. Ezek alapján, a radioaktív hulladékoknak a környezettől való elhatárolására a lantanoidaionokkal módosított bentonit is alkalmas. Tehát megfelel földtani-, ill. mérnöki gát alapanyagaként, amit empirikus adatok is alátámasztanak.

6. Summary

Natural calcium bentonite was modified with lanthanoid ions. Several radioanalytical methods were used to prove the successful cation exchange procedure between the divalent and trivalent ions. Meanwhile, the structural change of the modified bentonite was followed. Additionally, the sorption of the monovalent $^{137}\text{Cs}^+$ ion as well as the migration of monovalent $^{137}\text{Cs}^+$, and $^{36}\text{Cl}^-$ ions in the modified bentonites were investigated.

After the successful cation exchange procedure, the concentration of Ca^{2+} , Fe^{3+} and Ln^{3+} ions was determined by XRF measurement in the bentonite. In the case of some lanthanide ions - Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} and Gd^{3+} - the sorbed amount exceeded the cation exchange capacity of the bentonite while the structural iron content is reduced. XRD measurement showed no changes in the crystal structure. However, the increase of the d(001) basal spacing indicates successful cation exchange. SEM (EDX) measurement showed the typical surface of the bentonite, and that the Ln^{3+} ions are homogeneous in the bentonite.

The cause and the correlation of over-sorption of lanthanoid ions and the reduce of structural iron were looked after. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurement showed interlayer Fe^{3+} ions which was not occurred at the natural calcium bentonite. Some of the octahedral iron of the montmorillonite moves to the interlayer space performing the cation exchange procedure with high concentration of lanthanoid ion solution, and the other part dissolves, then hydrolyzes and is present as FeO-OH . As temperature rises, more and more lanthanoid ion is sorbed in the bentonite. The combined effect of pH and lanthanoid concentration on lanthanum and

yttrium ion showed that the sorption was only slightly be influenced by pH, moreover, the effect of increasing lanthanoid ion concentration was significant. A slight amount of iron content of bentonite decreased even at low concentration ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) of lanthanoid ion solutions. The concentration of lanthanoid, calcium and iron ions undergoes a three-step change during the kinetic study of lanthanoid ion sorption. Useful model was not found for the evaluation of the results, thus the three steps were separately evaluated for the three ion. We assumed that beside the bivalent-trivalent cation exchange, diffusion of the iron ion from the octahedral layer would be started from the first moment, due to the high concentration of the lanthanoid ions. It also depends on the temperature, but the pH has only a slight influence on the three-step process.

The novelty of this study in the scientific word was proven by experiments and radioanalytical methods that lanthanoid ions make place for itself in such a way that the iron ions from the octahedral layer diffuses away increasing the negative layer charge and the cation exchange capacity of the clay mineral. This would explain the relationship between the oversorption of lanthanoid ions and the reduction of iron content.

The increase of the negative layer charge of the Ln-bentonites could be confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. Because the positive or negative correlations between the Si 2s (2p) and O 1s photoelectron binding energies refer to the silicate structure (Seyama and Soma, 1985, 1988). The value of the photoelectron binding energies decreases with the increase in the negative layer charge of the silicate. Due to the over-sorption of the lanthanide ions and the decrease in iron content the decrease of the binding energies are expected. It would be a strong

evidence that the bentonite is capable of such a big structural change in the presence of lanthanoid ions.

On Pr-, Dy- and Nd-bentonites, sorption experiments were performed with $^{137}\text{Cs}^+$. It can be concluded that trivalent and monovalent ions were exchanged. The exchange isotherm which was given by us can be used in heterogeneous system to determine the number of active sites, but due to the high standard deviation of the cation exchange equilibrium constants, they can only be used to compare the relative preferences of cations. Migration experiments with $^{36}\text{Cl}^-$, $^{137}\text{Cs}^+$ ions on La-, Pr-bentonites confirm that the used sampling method is suitable to determine the apparent migration coefficient. On this basis, lanthanide modified bentonites are also suitable for the separation of radioactive waste from the environment. So, it is good material for geological and engineering barriers.

7. Irodalomjegyzék

Abend S. és Lagaly G. Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents. *Clay Miner.* 2001, 36, 557-570.

Aromaa H., Helariutta K., Ikonen J., Yli-Kaila M., Koskinen L., Siitari-Kauppi M. Analysis of ^3H , ^{36}Cl , ^{133}Ba , ^{134}Cs and ^{22}Na from synthetic granitic groundwater: an in situ through diffusion experiment at ONKALO. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018, 318, 2, 1161–1169o.

Awad A. M., Shaikh S.M.R., R. Jalab, Gulieda M.H., Nasser M.S., Benamor A., Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Pur. Tech.* 2019. 228. 115719.

Awwiller D.N., Mack L.E., Diagenetic modification of Sm–Nd model ages in tertiary sandstones and shales. *Tex. Gulf Stream Geol.* 1991. 19 (4), 311–314.

Beek, J., Bolt, G.H., Btuggenwert, M.G.M., Haan, F.A.M, Harmsen, K., Kamphorts, A., Van Riemsdijk, W.H., Brinkman, R., Cleary, R.W., Van Genuchten, M.T., Cremers, A., Maes, A.B. Physico-chemical models. In.: Bolt, G.H. (Ed.), *Soil Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979, 141-203.

Belachew D.L., Terzer-Wassmuth S., I.Wassenaar L., M.Klaus P., Cópia L., J. Araguás A.J.L., Aggarwal P. A laboratory information management system for the analysis of tritium (^3H) in environmental waters. *Appl. Radiat. Isot.* 2018, 137, 139-146.

Benna M., Kbir-Arighuib N., Clinard C., Bergaya F. Card-house microstructure of purified sodium montmorillonite gels evidenced by filtration properties at different pH. *Prog. Colloid Poly. Sci.* 2001b, 117, 204-210.

Benna M., Kbir-Arighuib N., Clinard C., Bergaya F. Static filtration of purified bentonite clay suspensions. Effect of Clay content. *Appl. Clay Sci.* 2001a, 19, 103-120.

Berger G., Distribution of trace elements between clays and zeolites and aqueous solutions similar to sea water. *Appl. Geochem.* 1992. 12, 193–203

Bolt, G.H., Boodt, M.F., Hayes, H.B., McBride, M.B. Interactions at the soil colloid – Soil Solution interface, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1991.

Bonnot-Courtois C., Jaffrezic-Renault N. Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay Miner.* 1982. 17, 409–420

Brandon D., Michael C., Braden G. Gary T. Investigation of uranium(VI) sorption in mesoporous silica gel using gamma spectroscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018, 318, 2, 1077–1083.

Braun J.J., Viers J., Dupre B., Polve M., Ndam J., Muller J.P. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998. 62(2), 273-299.

Brindley, G.W., Quantitative analysis of clay mixtures. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Monograph 5. Mineralogical Society, London, 1980, 411-438.

Bruque S., Mozas T., Rodriguez A. Factors influencing retention of lanthanides ions by montmorillonite. *Clay Miner.* 1980. 15, 413–420.
Caballero, E., Reyes, E., Delgado, A., Huertas, F., Linares, J., The formation of bentonite: mass balance effects. *Appl. Clay Sci.* 1992, 6, 265-276.

Cerny, P., Blevin, P.L., Cuney M., és London, D. Granite-related ore deposits: *Economic Geology*, 2005,100, 337-370.

Chapman, N.A., Smellie, J.A.T. Introduction and summary of the workshop: natural analogues to the conditions around a final repository for high-level radioactive waste. *Chem. Geol.* 1986. 55 3 , 167–173.

Christidis G.E. és Kosiari S. Decolorization of vegetable oils: a study of the mechanism of adsorption of β -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. *Clays Clay Miner.* 2003, 51, 327-333.

Chubar, N. I., Kanibolotsky, V. A., Strelko, V. V., Gallios, G. G., Samanidou, V. F., Shaposhnikova, T. O., Milgrandt, V. G., Zhuravlev, I. Z. "Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers." *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2005, 255, 55–63.

Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., és Loubet, M., Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, *Chem. Geol.* 2002, 182, 57–68.

Crocket K. C., Hill E., Abell R.E., Johnson C., Gary S. F., Brand T. és Hathorne E. C. Rare Earth Element Distribution in the NE Atlantic: Evidence for Benthic Sources, Longevity of the Seawater Signal, and Biogeochemical Cycling. *Front. Mar. Sci.* doi: 10.3389/fmars.2018.00147

Dana, E. S., *System of mineralogy*, 6 ed., 1892.

Darley H.C.H. és Gray G.R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 5. kiadás, Gulf Publishing Company, Houston. 1991.

Decarreau, A., *Matériaux argileux. Structure, Propriétés et Applications*. Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Paris, 1990.

Dennis Normile, "Cooling a Hot Zone," *Sci.* 2013, 339, 1028-1029.

Dinali G.S., Root R.A., Amistadi M.K., Chorover J., Lopes G., Guilherme L.R.G. Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture. *Envir. Intern.* 2019. 128, 279-291.

Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., and Cetisli, H. Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid and Interface Sci.* 2005, 286, 4352.

Drits, V.A., Tchoubar, C., X-ray diffraction by disordered lamellar structures. *Theory and Application to Microdivided Silicates and Carbons*, Springer, Berlin, 1990.

Dutta, N.C., Iwasaki, T., Ebina, T., Hayashi, H., A combined X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic study of cesium in variable-charged montmorillonites. *J. Colloid and Interface Sci.* 1999, 216, 161-166.

Egerer F.: Ásványtan II., Miskolci Egyetemi Kiadó, 1999.

El Aamrani, F.Z., Duro, L., De Pablo, J., Bruno, J., Experimental study and mobility of the sorption of uranium(VI) onto olivine-rock. *Appl. Geochem.* 2002, 17,399-408.

El-Haseib Y. A., Ahmed Z., Saddeek B. Y. Determination of gamma ray spectrometry efficiency for the attenuation coefficients of some bismuth borate glasses by MCNP and (ISOCS) techniques. *Radiat. Detect. Tech. Meth.* 2018,2:40.

El-sayed A.E.M., Khalaf R.M.M., Gibson D., Rice A.J. Assessment of clay mineral selectivity for adsorption of aliphatic/aromatic humic acid fraction. *Chem. Geo.* 2019. 511, 21-27.

Eriksson, J. és Simonsson, M., *Wiklanders Marklara Student literature*, Lund, 2005, 67.

Evgeny, G., Alba, M.D., Santos, M.J., and Vidal, M., Effects of the presence of Fe (0) on the sorption of lanthanum and lutetium mixtures in smectites, *Appl. Clay Sci.* 2012, 65–66, 162–172.

Falaras P., Lezou F., Seiragakis G. és Petrakis D. Bleaching properties of aluminapillared acid-activated montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 2000, 48, 549-556.

Filep Gy. (1988) : *Talajkémia*, Akadémiai Kiadó Budapest.

Fiore, S., Huertas, F., Linares, J., Smectite formation in rhyolitic obsidian as inferred by microscopic (SEM-TEM-AEM) investigation. *Clay Miner.* 2000, 36,489-500.

Fux V. : *Kristálytan 2. fejezet*, 1975, 78-79.

Gastuche, M.C., Toussaint, F., Fripiat, J.J., Touilleaux, R., van Meersche, M., Study of intermediate stages in the kaolin-metakaolin transformation. *Clay Miner. Bull.* 1963, 5, 227-236.,

Ghadiri M., Chrzanowskiab W. és Rohanizadeh R. Biomedical applications of cationic clay minerals. *RSC Adv.* 2015, 5, 29467–29481

Greenwood N. N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements* 2nd. edition, III. kötet, 1997, 1986.

Greenwood N. N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements* 2nd. edition, III. kötet, 1997, 1233.

Gurjeet Singh, Gurjot Singh, Nisha Rani, Atul Bhalla, Arun Upmanyu, Sunil Kumar, Devinder Mehta. Contribution of flyash from coal-fired

thermal power plants to uranium contamination of ground water. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018, 318, 2, pp 857–863,.

Harvey C.C. és Murray H.H. Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization. Appl. Clay Sci. 1997, 11, 285-310.

Hofmann U. és Endell K. British Patent 447710, 1935.

Hofmann U. és Endell K. British Patent 458240, 1936.

Hummel K. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmirolyse (=submarine Gesteinszersetzung). — Geologische, 1922. Rundschau 13/1, 40–86 és 97–136.

Iannicelli-Zubiani, E.M., Cristiani, C., Dotelli, G., Stampino, P.G., Pelosato, R., Mesto, E., Schingaro, E., Lacalamita, M., Use of natural clays as sorbent materials for rare earth ions: Materials characterization and set up of the operative parameters. Waste Manage. 2015, 46,546-556.

Iannicelli-Zubiani, E.M., Cristiani, C., Dotelli, G., Stampino, P.G., Recovery of valuable metals from electronic scraps by clays and organo-clays: Study on bi-ionic model solutions. Waste Manage. 2017, 60, 582-590.

Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. Geochim. Cosmochim. Acta 1997. 61, 17 , 3605–3618.

Johnson D. A., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1977, 20, 1-132

Johnson, S.W., On some point of agricultural science. Am. J. Sci. Arts, Series 2. 1859, 28, 71-85.

Jones T.R. The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Miner.* 1983, 18, 399-410.

Jordan J. W. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineral. Mag.* 1949b, 28, 598-605.

Jordan J. W. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Chem.* 1949a, 53, 294-306.

Jozefaciuk G. és Bowanko G. Effects of acid and alkaline treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clays Clay Miner.* 2002, 50, 771-783.

Kabai, É., Hosszú felezési idejű radionuklidok viselkedésének tanulmányozása a talaj-növény rendszerben. 2003.

Kanyár, B., A tápláléklánc szennyeződése radioaktív anyaggal, *Fizikai Szemle*, 1999/6, 1999, 241.

Keith R. Long, Bradley S. Van Gosen, Nora K. Foley, and Daniel Cordier, *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States—A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, Scientific Investigations Report 2010–5220, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2010, 3-14 p.

Kingsnorth D. J. Meeting Demand in 2014: The Critical Issues. 5th International Rare Earths Conference, Hong Kong, November 2009

Klika, Z., Seidlerová, J., Valásková, M., Kliková, C., Kolomaznik, I., Uptake of Ce(III) and Ce(IV) on montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2016, 132-133, 41-49.

Klug, H. P. és Alexander, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.— Wiley, New York, 1954, 716 p.

Koch S. és Sztrókay K.I.: Ásványtan I.kötet, 2.rész, 1986, 113.

Kónya J, Nagy NM. Sorption of dissolved mercury (II) species on calcium-montmorillonite: an unusual pH dependence of sorption process. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011, 288:447–454

Kónya J, Nemes Z, Komlósi A, M. Nagy N., Radioaktív izotópok migrációja és megkötődése magyarországi kőzetekben; Magyarország környezetgeokémiai állapota; MTA földtudományok osztálya, 2006, 23-24.

Kónya J. és M. Nagy N. Nuclear and Radiochemistry. Elsevier. London, Waltham. 1. kiadás. 2012.

Kónya J., M. Nagy N., Agrokémia és talajtan 1991, 40, 47.

Kónya J., M. Nagy N., Izotópia Jegyzet a magkémia és radiokémia oktatáshoz, DEENK Kossuth egyetemi Kiadó, 2.rész, 2008, 37-92.

Kónya J., M. Nagy N., Izotópia Jegyzet a magkémia és radiokémia oktatáshoz, DEENK Kossuth egyetemi Kiadó, 2.rész, 2008, 211.

Kónya, J., M. Nagy N., és Szabó K. The study of the ion exchange processes in system of zinc ions and calcium-bentonite, clay soil, humate and sand by radioisotopic labelling method. React. Polym. 1988, 7:203–209.

Kovács E.M. Lantanoidákkal módosított bentonitok előállítása és a szerkezetük vizsgálata. Diplomadolgozat. DE TTK Fizika Intézet Szilárdtestfizika Tanszék, Debrecen. 2015.

Kristof R. és Loger J.K. Direct LSC method for determination of bio-origin by C-14 measurement. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017, 314, 2, 715-719.

Krøyer H., Lindgreen H., Jakobsen H.J. és Skibsted J. Hydration of Portland cement in the presence of clay minerals studied by ^{91}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy. *Advances in Cement Research*. 2003, 15, 103-112.

Kurosawa, S., James, S.C., Yui, M., Ybaraki, M., Model analysis of the colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site. *J. Colloids Interf. Sci.* 2006, 298, 467-475.

Kuzmann E., Nagy S. és Vértes A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2003, 75, 6, 801–858,

Lajos I., Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, II. *Kolloid – Zeitschrift*, 1944, 106,1, 39-46.

Larsson, M., The influence of soil properties on the transfer of ^{137}Cs from soil to plant, 2008.

Laufer F., Yariv S., Steinberg M. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. *Clay Miner.* 1984. 19, 137–149.

Lengyel Béla, Proszty János és Szarvas Pál, *Általános és szervetlen kémia*, Tankönyv Kiadó, Budapest, 1964.

Ling K.Y., Zhu X.Q., Tang H.S, Li S.X. Importance of hydrogeological conditions during formation of the karstic bauxite deposits, Central Guizhou Province, Southwest China: A case study at Lindai deposit. *Ore Geo. Rev.* 2017. 82, 198-216.

Linnen, R. L. és Cuney, M. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In: Linnen, R. L. és Samson, I.M., eds. Rare-element geochemistry and mineral deposits. Geological Association of Canada Short Course Notes, 2004, 17, 45-68.

Liu S., Guo Z.C., Pan Y.B., Zhang L.L., Hellett P.D., Peng X.H. Rare earth oxides for labelling soils aggregate turnover: Impacts of soil properties, labelling method and aggregate structure. *Geoderma*. 2019. 351, 36-48.

Lundberg D. An overview of eight- and nine-coordinate N-donor solvated lanthanoid(III) and actinoid(III) ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. 316, 849-854.

Lynas Corporation Ltd. Will there be sufficient rare earths to meet demand from clean energy technology?, Presentation at International Minor Metals Conference, London, April, 2010, utoljára megtekintett: 2019.05.05.:

https://www.lynascorp.com/Presentations/2010/MMTA_APRIL_2010.pdf

Mahjoory R.A. Occurrence and mineralogy of a deposit of shampoo-clay in southern Iran. *Appl. Clay Sci.* 1996, 11, 69-76.

Malden, P.J., Meads, R.E., Substitution by iron in kaolinite. *Nature* 215, 1967, 844-846.

Maza-Rodriguez J., Olivera-Pastor P., Bruque S., Jimenez-Lopez A. Exchange selectivity of lanthanide ions in montmorillonite. *Clay Miner.* 1992. 27, 81-89.

Mestre N.C., Sousa S.V., Rocha L.T., Bebianno J.M. Ecotoxicity of rare earths in the marine mussel *Mytilus galloprovincialis* and a preliminary approach to assess environmental risk. *Exotox.* 2019. 28 (3), 294-301.

Meunier A.B., Velde L.G. The reactivity of bentonites: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. *Clay Miner.* 1998. 33, 187-196.

Miller S.E., Heath G.R., Gonzalez R.D., Effects of temperature on the sorption of lanthanides by montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 1982. 30 (2), 111–122.

Miller S.E., Heath G.R., Gonzalez R.D., Effect of pressure on the sorption of Yb by montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 1983. 31 (1), 17–21.

Molnár ÁM. Ionok migrációja vas(III)-ionokkal módosított bentonitban. 2014. Szakdolgozat DE TTK Kémia BSc.

Molu Z.B., Yurdakoç K. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, 127, 50–60.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr., X-ray diffraction and the identification and Analysis of Clay minerals, Oxford University Press, Oxford, 1997.

Mosser, C., Mosser, A., Romeo, M., Petit, S., Decarreau, A., Natural and synthetic copper phyllosilicates studied by XPS. *Clays Clay Miner.* 1992, 40, 593-599.

Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J., 2003. Modelling of the ion-exchange properties and indirect

determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* 18, 1517-1530.

Mössbauer, R.L., Kernresonany fluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191. *Naturwissenschaften* 1958, 45, 538-539.

Mössbauer, R.L., Kernresonany fluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191. *Zeitschrift für Physik* 1958, 151, 124-143.

Murray H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.* 1999, 34 39-49.

Murray H.H. Clays. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A7. VCH, Weinheim. 1986. 109-136.

Murray H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review. *Appl. Clay Sci.* 2000, 17, 207-221.

MyBride M.B. Interpretation of the variability of selectivity coefficients for exchange between ions of unequal charge on smectites. *Clays Clay Miner.* 1980. 28, 255-261.

Nagy M.N., Kovács E.M. és Kónya J. Ion exchange isotherms in solid: electrolyte solution systems. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015, 308:1017–1026.

Nagy N., Kónya J., Nemes Z., *Magkémia gyakorlatok*, DE Izotópalkalmazási Tanszék, 2003, 27-36, 38-45.

Nagy NM, Kónya J, Urbán Z. The competitive exchange of hydrogen and cobalt ions on calcium-montmorillonite. *Colloids. Surf. A* 1997, 121:117–124

Nagy NM, Kónya J. The interfacial processes between calcium-bentonite and zinc ion. *Colloids. Surf.* 1988, 32:223–235

Nagy Noémi és Kónya József, *Interfacial Chemistry of Rocks and soils*, CRC press, New York, 2010, 148, 41.

Nagy, N. M., and J. Kónya. The interfacial processes between calcium-bentonite and zinc ion. *Coll. Surf.* 1988, 32:223–235.

Nagy, N. M., J. Kónya, és Z. Urbin. The competitive exchange of hydrogen and cobalt ions on calcium-montmorillonite. *Coll. Surf.* 1997, 121:117–124.

Naranjo P. M., Sham E. L., Castellon E. R., Sanchez R. M. T. és E. M. F. Torres. Identification and quantification of the interaction mechanisms between the cationic surfactant HDTMA-Br and montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 2013, 61, 2, 98–106.

Nemecz E. *Agyagásványok*, Akadémiai Kiadó, Bp. 1973.

Nemecz E. *Agyagásványok*. — Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973, 507.

Odom E. Smectite clay minerlas: properties and uses. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1984, 311, 391-409.

Olivera P.P., Rodriguez-Castellon E., Rodriguez G.A. Uptake of lanthanides by vermiculite. *Clays Clay Miner.* 1988. 36 (1), 68–72.

Parker, A., Rae, J.E., *Environmental Interactions of Clays. Clays and the Environment*, Springer, New York, 1998.

Phillips F. M. Chlorine-36, In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (P. G. Cook and A. L. Herczeg; eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, 2000, 299-348.

Rankine B. *Making Good Wine: A Manual of Winemaking Practices for Australia and New Zealand*. Sum Books, Melbourne. 1995.

Reimer, L. , Pfefferkorn, G., Raster elektronmikroszkopie, Springer Verlag, 1973,1985.

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2014. Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. J. Chem. Eng. Data 59, 4000-4009.

Remenec B.,Dulanska S., Horvathova B., Ľubomír M. Determination of I-129 using volatilization method and liquid scintillation spectrometry J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017, 311, 3, 1649-1655.

Richards L. A. Diagnosis and improvement of saline and alkaline. US dept. agr. handbook 1957, 60.

Richardson, D.G., és Birkett, T.C. Peralkaline rock-associated rare metals. GSA Geology of North America, 1995, P-1, 523-540.

Robin, V., Tertre, E., Beaufort, D., Regnault, O., Sardini, P., Descostes, M., 2015. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) on beidellite: experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. Appl. Geochem. 59, 74-84

Romero-Dávila E., Miranda J., de Lucio O. G., Pineda J. C. PIXE and XRF elemental analysis of breakfast cereals consumed in Mexico. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018, 318, 2, 887–895.

Sajó, I.,Komplexometria, 1962, 101-102.,111.

Salvi, S., és Williams-Jones, A.E. Alkaline granite-syenite deposits. In: Linnen, R.L. és Samson, I.M., eds. Rare-element geochemistry and mineral deposits. Geological Association of Canada Short Course Notes, 2004, 17, 315-341.

Salvi, S., és Williams-Jones, A.E. The role of hydrothermal processes in concentrating HFSE in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60, 1917-1932.

Salvi, S., és Williams-Jones, A.E., The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at Strange Lake, Quebec/Labrador: Evidence from fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54, 2403-2418.

Salvi, S., Fontan, F., Monchoux, P., Williams-Jones, A.E., and Moine, B. Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems: Evidence from the Tamazeght Complex (Morocco): *Econ. Geol.* 2000, 95, 559-576.

Sarmento M. R., Oliveira J.C. és Boulton R.B. Selection of low swelling materials for protein adsorption from white wines. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2000, 35, 41-47.

Schindler M., Legrand A.C, Jr.Hochella F.M. Alteration, adsorption and nucleation processes on clay–water interfaces: Mechanisms for the retention of uranium by altered clay surfaces on the nanometer scale. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2015. 153, 15-36.

Seyama, H., és Soma, M., X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations. *J. Chem. Soc. Faraday transactions 1* (80), 1984, 237-248.

Seyama, H., Soma, M. Application of X-ray photoelectron Spectroscopy to the Study of Silicate Minerals. Research Report from the National Institute for Environmental studies, Japan, No. 111, 1988.

Seyama, H., Soma, M., Bounding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday transactions 1* (81), 1985, 485-495.

Seyama, H., Soma, M., Fe 2p spectra of silicate minerals. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 42, 1987, 97-101.

Slaný M., Jankovič L., Madejová J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. *Appl. Clay Sci.* 2019. 176. 11-20.

Soldat, J. K., és Harr, R. D., Digital computer code for estimate in regional radiological effects from the nuclear power industry. Prepared for the Office of Nuclear waste Isolation under its Contract with the U.S. Department of Energy. Pacific Northwest Laboratory Richland, Washington. 1971

Stefani, V.F., Conceicao, R.V., Camiel, L.C., and Balzaretto, M.L., Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions, *Appl. Clay Sci.* 102 , 2014, 51–59.

Stefanovits P., Füleky Gy. és Filep Gy. Talajtan. Mezőgazda kiadó, Budapest. 1999.

Strawn D. G. & D. L. Sparks, *J. Coll. Interface. Science.* 216, 1999, 257-269.

Szilágyi R. szóbeli közlés 2017.

Tachikawa K., Jeandel C., Roy-Barman M. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. 170, 443–446.

Takahashi Y., Murata M. Kimura T. Interaction of Eu(III) ion and non-porous silica: Irreversible sorption of Eu(III) on silica and hydrolysis of silica promoted by Eu(III). *J. Alloys Comp.* 2006. 408-412, 1246-1251.

Takahashi Y., Yoshitaka M., Ambe S., Makide Y., Ambe F. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1999. 63 (6), 815-836.

Taylor, S.R., és McLennan, S.M., *The continental crust, its composition and evolution—An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks: Oxford, Blackwell Scientific, 1985, 312.*

Teritian R., F.Claisse, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Heyden&Son Ltd., 1982, Part1 Chapter 1, p.:3-4., Part2 Chapter 4-5, p.: 51-83., Part3 Chapter 8, p.:118-120.*

Tertre, E., Berger, G., Simoni, E., Castet, S., Giffaut, E., Loubet, M., and Catalette, H., Europium retention onto clay minerals from 25° to 150°C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2006, 4563–4578.

Thomson, H.S., On the absorbent power of soils. *J. R. Agric. Soc. Engl.* 11, 1850, 68-74.

Thornton, P. R., *Scanning Eletron Miscroscopy, Chapman and Hall, 1968.*

Vali H., Bachmann L. Ultrastructure and flow behaviour of colloidal smectite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 126, 278-291, 1988.

Van Bemmelen, J.M., Über die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. *Landwirtschaftliche Versuchsstation* 35, 1888, 69-136.

Van Olphen H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2. kiadás. Wiley, New York. 1977.

Vandenhove, H., Van Hees, M., Wouters, K., Wannijn, J. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part1: effect of soil parameters on soil solutions uranium concentration. *Environ. Pollut.* 145, 2007, 587-595.

Varjú, Gy., Ásvány telepeinek földtana; Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1966, 240-241, 247-250.

Végh S. *Nemércek földtana*, Tankönyv kiadó, Bp., 143-144.o. 1967.

Verburg, K. Baveye, P., Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review. *Clays clay miner.* 42, 1994, 207-220.

Vértés A., Korecz L., Burger K., Mössbauer spectroscopy, *Akadémiai Kiadó*, Bp., 1979, 13-34. o., 106-122.o.

Wagner, C.D., Gale, L.H., Raymond, R.H., Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Chem.* 51, 1979, 466-482.

Way, J.T., On the power of soils to absorb (sic!) manure. *J. R. Agric. Soc. Engl.* 13, 1852, 123-143.

Weaver, C.E., Wampler, J.M., Pecuil, T.E., Mössbauer analysis of iron in clay minerals. *Science* 156, 1967, 504-508.

Wissocq, A., Beaucaise, C., Latrille, C., Application of the multiside ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey standstone. *Appl. Geochem.* 93, 2018, 167-177.

Woolley, A.R., and Kjarsgaard, B.A., Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks—Evidence from a global database: *Canadian Mineralogist*, 46, 4, 2008, 741–752.

Wu D., Zhu, C., Chen, Y., Zhu, B., Yang, Y., Wang, O., and Ye, W., Preparation, characterization and adsorptive study of rare earth ions using magnetic GMZ bentonite, *Appl. Clay Sci.* 62–63, 2012, 87–93.

8. Függelék

8.1. Definíciók

Agyagkőzet: olyan kőzet, ami egy adott agyagásvány mellett más szennyező ásványokat is tartalmaz (pl.: kaolinit, illit, csillám, kalcit stb.).

Bentonit: agyagásványok keveréke, amelyben a montmorillonit a főalkotó ásványi anyag. Olyan agyagkőzet, amelynek a montmorillonit tartalma nagyobb 50%-nál.

Montmorillonit: az agyagásványok osztályozása szerint a szilikát osztály, rétegszilikátok alosztályába, azon belül a szmektit csoportba tartozó 2:1 rétegződésű (TOT típusú) dioktaéderes agyagásvány.

8.2. Jelölés/rövidítés jegyzék

Ln: lantanoida

GMZ-bentonit: Kínában, Gaomiaozi-megyében (Belső-Mongólia, Kína) termelt bentonit rövidítése

FEBEX bentonit: (FEBEX=full-scale engineered barriers experiment) nagy aktivitású radioaktív hulladékok tárolására használt Spanyol bentonit (ENRESA)

MX-80 bentonit: Wyoming (USA) bentonitból extrahált bentonit, kicserélhető kationja a Na^+ -ion (CIEMAT, Spanyolország)

STx-1b: „State of Texas” Ca-montmorillonit, az agyagásvány kicserélhető kationja a kalciumion

SWy-2: „State of Wyoming” Na-montmorillonit, az agyagásvány kicserélhető kationja a nátriumion

Me_A és Me_B : a cserereakcióban résztvevő kationok

z_A^+ , z_B^+ : az Me_A illetve Me_B ion töltése

S: a felület

$K_{B,A}$: termodinamikai egyensúlyi állandó

K_{szel} : szelektivitási együtthatót

A és B index: a cserereakcióban résztvevő ionok

c: a részecske koncentrációja az oldatban [mol dm^{-3}]

a: a részecske koncentrációja a szilárd felületen [mol g^{-1}]

m: a szorbens tömege [g]

V : az oldat térfogata [dm^3]

y és x : az illető részecske aránya az oldatban illetve a szilárd fázisban

ξ : az aktív helyek száma [molg^{-1}]

K : a megkötődés energiájára jellemző izoterma-paraméter [mol dm^{-3}]

ζ : felület aktív helyeinek száma

c_A : a vizsgált lantanoida egyensúlyi koncentrációja [mol/dm^3]

a_A : a lantanoida felületi koncentrációja a montmorilloniton [mol/g]

c_B : a kalciumion koncentrációja az egyensúlyban [mol/dm^3]

a_B : a kalciumion felületi koncentrációja a montmorilloniton [mol/g]

J_o : a víz fluxusa

θ : a közeg nedvességtartalma

D_h : hidrodinamikai diszperziós koefficiens

D_{eff} : az effektív diffúziós koefficiens

C : az áramló anyagok koncentrációja x helyen

$q=v\theta$: az időegység alatt átáramló oldat térfogata

XRF: röntgenfluoreszcencia spektroszkópia

cps: count per second

SEM: pásztázó elektronmikroszkóp

EDS, EDX: energiadiszperzív röntgenspektrométer

CEC: kationcsere- kapacitás

