

Ionok migrációja vas(III)-ionokkal módosított bentonitban

OTDK dolgozat

Készítette:

Molnár Ákos Máté

III. Kémia BSc hallgató

Témavezetők:

Prof. Dr. M. Nagy Noémi egyetemi tanár

Prof. Dr. Kónya József egyetemi tanár

Debreceni Egyetem,

Természettudományi és Technológiai Kar,

Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, Izotópalkalmazási Részleg

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Agyagásványok	5
2.2. Bentonit	5
2.3. Röntgenfluoreszcencia analízis	6
2.4. Folyadékszintillációs spektrometria	8
2.5. Gamma spektrometria	9
2.6. A radioaktív hulladékok	9
2.7. Radioaktív izotópok migrációja	10
2.8. A vizsgált izotópok keletkezése	11
2.8.1. Kloridion (^{36}Cl)	11
2.8.2. Jodidion (^{131}I)	11
2.8.3. Céziumion (^{137}Cs).....	11
3. Kísérleti rész.....	12
3.1. A felhasznált kalcium(II)-bentonit jellemzése	12
3.2. A felhasznált vas(III)-bentonit készítése	12
3.3. A vastartalom meghatározása.....	13
3.4. A kísérlet előkészítése	15
3.5. A kísérlet menete.....	16
4. Kísérleti eredmények és értékelésük	17
4.1. A látszólagos migrációs együttható meghatározásának elve	17
4.2. A mintavételes és szeleteléses módszerek összehasonlítása I.....	18
4.3. A mintavételes és szeleteléses módszerek összehasonlítása II.	20
5. Összefoglalás.....	22
6. Summary	23
7. Irodalomjegyzék.....	24

1. Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban fontos szerepet foglal el a környezetvédelem, ezen belül a radioaktív hulladékok kezelése, megfelelő elhelyezése. A keletkező radioaktív hulladékok, (pl.: nukleáris erőművek hulladékai, orvos-diagnosztikai maradványok) föld alatti lerakóba kerülnek. A tárolók természetes földtani és mérnöki gátjaiban egyaránt fontos szerepe van a bentonit agyagkőzeteknek, melyek záró réteget képeznek a hulladék és a környezet között.

A vas nagy mennyiségben található meg a földkéregben, elsősorban különböző ércek és ásványos feldúsulásai formájában. Mivel a litoszférából kitermeléssel kikerülő nehézfémek mennyisége hatalmas, a közvetlenül az emberi környezet közelébe került fémek, így a vas is, befolyást gyakorolhatnak a talajban és a talajvízben végbemenő folyamatokra.

Az agyagásványok a talaj fontos szervesetlen komponensei közé tartoznak. Ezek egy részének (szmektitok, vermikulitok) legfőbb jellemzője, hogy az oktaédes és tetraédes rétegek között az ionhelyettesítések révén kialakult negatív töltésfelesleget rendszerint kicserélhető kationok kompenzálják. A kicserélhető kationok mobilitását a talajrendszer különböző tulajdonságai nagymértékben befolyásolják. A növények általi felvehetőséget a rendszer kémhatása, vagyis a talajoldat pH viszonyai alakítják ki. A talajban előforduló vagy az antropogén hatásra bekerült fémek mobilitását a savas pH jelentősen megnöveli, ezáltal a táplálékláncban való biomagnifikációja, bioakkumulációja valószínűsíthetően eléri az emberi szervezetet is.

A fémionok vizes oldata és az agyagásványok határfelülete között lejátszódó reakciók tanulmányozása igen fontos szerepet tölt be a talaj kémiai reakciói során végbemenő folyamatok leírásában, illetve modellezésében. Számos szorpciós vizsgálat során használnak montmorillonitot, melyet jól definiált tulajdonságai, és a szemcsemérettől független kationcserélő képessége tesz alkalmassá a határfelületi folyamatok leírására.^[1]

A montmorillonit forrása a bentonit agyagkőzet, melynek fő alkotórésze a montmorillonit, amely rétegrácsos szerkezetű szilikátásvány. A rétegek közti térben a rétegek permanens negatív töltésének köszönhetően képes ioncserével kationokat megkötni.^[2] Ebbe a rétegek közti térbe a megfelelő alkatú molekulák is képesek becsúszni, így kedvező körülmények jöhetnek létre bizonyos reakciók végbemeneteléhez.

A bentonit kőzetet gyakran használják hulladéktárolók szigetelőanyagaként. Munkám során vas(III)-ionnal módosított bentonitban a kloridion (^{36}Cl), jodidion (^{131}I) és céziumion (^{137}Cs) migrációját vizsgáltam radioizotópos nyomjelzés segítségével. A kísérlet után kapott

migrációs együtthatók értékeiből következtetem arra, hogy milyen változások játszódnak le a pórusrendszerben, ha a bentonit eredeti kationjait vas(III)-ionokra cserélem ki.

Méréseim során két féle módszert alkalmaztunk a migrációs együttható meghatározására, azért hogy minél pontosabb értéket kapjak és ezeknek minél jobb legyen a használhatósága.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Agyagásványok

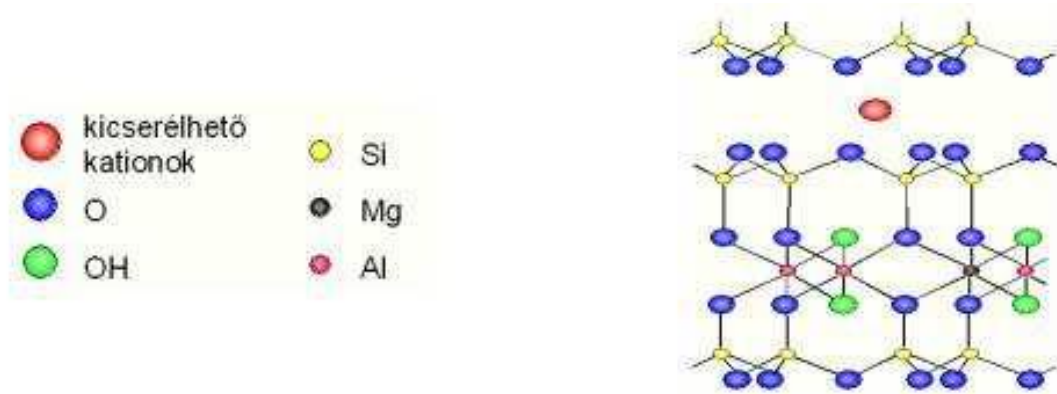
Az agyagásványok a primer szilikátok átalakulása útján keletkező szekunder ásványok, a talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotórészei. Adszorpciós és ioncserélő képességük folytán jelentős szerepük van a talajtani folyamatok szabályozásában, illetve a szilárd fázis vízzel szembeni viselkedésének alakításában.

A legtöbb agyagásvány rétegszilikát, de lehetnek láncszerűek és amorf szerkezetűek is. A rétegrácsos agyagásványok a kapcsolódó rétegek száma és minősége alapján négy csoportba sorolhatók:

- 1) 1:1 vagy TO típusú agyagásványok (ezekben egy tetraéderes és oktaéderes sík alkot egy rácsköteget),
- 2) 2:1 vagy TOT típusú agyagásványok (ezekben két SiO_4 -háló közé egy $\text{AlO}(\text{OH})$ -oktaéderes réteg épül be),
- 3) 2:1+1 vagy TOT+O típusú agyagásványok ^[3]
- 4) kevert szerkezetű (közberétegezett) agyagásványok.

2.2. Bentonit

A bentonit fő ásványos összetevője a montmorillonit, amely duzzadó alumínium-szilikát agyagásvány. A bentonit 80-90%-ban tartalmaz montmorillonitot. A montmorillonit a TOT (tetraéderes-oktaéderes-tetraéderes) típusú rétegrácsos szerkezetű agyagásványokhoz, azon belül a szmektittek csoportjába tartozik. A montmorillonit idealizált szerkezeti modellje látható a 2.2.1. ábrán, amely bemutatja a szerkezeti egységek összekapcsolódását, illetve a TOT rétegek közötti „rétegeközi” teret is, melynek köszönhető a montmorillonitok nagy belső felülete, és kötőhelyeinek nagy száma. ^[4]



2.2.1 ábra: A montmorillonit idealizált rétegrácsos szerkezete ^[20]

A montmorillonitoknak permanens negatív töltése van, amelyet a rétegek közötti térben levő kicserélhető kationok semlegesítenek.^{[3],[5],[6]} A bentonitot előszeretettel alkalmazzák mérnöki építményeknél is, mivel víz hatására megduzzad, és kitölti a rendelkezésére álló teret. Ezt a tulajdonságot a pórusrendszerének köszönheti. A vízfelvétel során a bentonitba kerülő vizes oldat három típusú pórusban foglal helyet:

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

E modell szerint, az anionok főleg a szabad pórusvízben fordulnak elő, ill. kis mennyiségben az elektromos kettősréteg diffúz részében. Így az anionok a nem szorbeálódó ionok, migrációjuk a szabad pórusokban történik. A kationok viszont behatolnak a rétegek közötti térbe, ott kicserélődnek, mozgásuk tehát valamennyi vízformát, ill. pórustípust érinti.^{[7],[8]}

A vizsgálataink során, a nem radioaktív ionok koncentrációját röntgenfluoreszcenciás analízis segítségével, a radioaktív ionok koncentrációját β - ill. γ -spektrometria segítségével határoztam meg.

2.3. Röntgenfluoreszcencia analízis^[9]

A röntgenfluoreszcencia analízis során egy gerjesztő forrással (radioaktív izotóppal vagy röntgensóval) a vizsgálandó minta elemeinek egy belső, legtöbbször K-héjról ütünk ki egy elektront. A keletkező lyuk egy magasabb energiájú héjon lévő elektronnal pótlódik.

A két pálya energiakülönbsége karakterisztikus röntgenfotonok formájában sugárzódik ki a mintából. Az így keletkezett karakterisztikus röntgensugárzás energiáját mérve következtethetünk a minta elemösszetételére, a sugárzás intenzitását mérve pedig az egyes elemek mennyiségére kapunk információt.

A röntgensugárzás gerjesztése megvalósítható töltött részecskék, illetve elektromágneses sugárzás segítségével is. A gerjesztés akkor következik be, ha a gerjesztő részecske energiája meghaladja az adott elektron kötési energiáját.

A mintában keletkező röntgen- sugárzás intenzitása az abszorpció, rugalmas vagy rugalmatlan szóródás miatt csökken az alábbi összefüggés szerint:

$$I = I_o \cdot e^{-\mu \rho d} \quad (1)$$

ahol

I : a sugárzás intenzitása d vastagságú és ρ sűrűségű anyagon történő áthaladás után,

I_o : a sugárzás kezdeti intenzitása,

μ : a az abszorbeáló anyag tömegabszorpciós koefficiense a beeső sugárzásra vonatkozóan.^{[10],[11]}

Az említett folyamatok a mátrix átlagrendszenyszámától függenek, hatásuk kettős: egyrészt befolyásolják a kalibrációt, de a rugalmas és rugalmatlan szórási folyamatok értékes információkat szolgáltatnak a mátrixról.

A minőségi analízis alapja a Moseley által felfedezett, egy adott átmenetre érvényes összefüggés:

$$\sqrt{h\nu} = b(Z - \sigma) \quad (2)$$

ahol

$h\nu$: a két pálya közötti átmenet - azaz a kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás - energiája

b : a kvantumszámoktól függő koefficiens, egy adott spektrális sorozatra állandó,

Z : az elem rendszáma,

σ : az árnyékolási állandó.

A mennyiségi analízis alapja, hogy monokromatikus (E_o energiájú), jól kollimált gerjesztő sugárzás és homogén minta esetén a kibocsátott primer fluoreszcens sugárzás intenzitása:

$$I_i = S_i C_i \frac{1 - e^{-\rho d \left(\frac{\mu_{s,E_o}}{\sin \Psi_{1eff}} + \frac{\mu_{s,i}}{\sin \Psi_{2eff}} \right)}}{\frac{\mu_{s,E_o}}{\sin \Psi_{1eff}} + \frac{\mu_{s,i}}{\sin \Psi_{2eff}}} \quad (3)$$

ahol

S_i : az i . elemre vonatkozó érzékenység, adott tiszta elem tömegegységre vonatkozó intenzitását fejezi ki,

C_i : az i . elem koncentrációja a mintában,

ρd : a minta vastagsága g/cm²-ben,

$\mu_{s,E0}$ és $\mu_{s,i}$: a minta tömegabszorpciós koefficiense a gerjesztő sugárzásra és az i. elem karakterisztikus röntgensugárzására vonatkoztatva cm^2/g -ban,

ψ_{1eff} és ψ_{2eff} : az effektív beesési és a detektálási szög a minta felületéhez viszonyítva.^[10]

Legegyszerűbb esetben a külső standard módszert alkalmazzuk a kvantitatív analízis során.

Feltételezzük, hogy a vizsgált minták mátrixának összetétele nem változik. Ezzel közel azonos összetételű mátrixba keverjük a meghatározni kívánt elem különböző koncentrációit, és mérjük az adott elem karakterisztikus vonalának intenzitását a koncentráció függvényében.

Az így kapott kalibrációs görbe alapján a mért intenzitásokból a minták koncentrációja kiszámítható. A módszert csak a kalibrációs görbe lineáris szakaszának megfelelő tartományban alkalmazhatjuk.^[11]

2.4. Folyadékszintillációs spektrometria^[12]



A folyadékszintillációs mérés technika kis áthatoló képességű sugárzások (β , α , lágy γ) mérésének egyedülálló módszere. A mérés során az abszorpció és az önabszorpció gyakorlatilag kiküszöbölhető, közel 100% hatásfok érhető el. A módszert leggyakrabban ^3H , ^{14}C , ^{90}Sr – ^{90}Y , ^{125}I izotópok mérésére, környezetellenőrzés, kormeghatározás, nyomjelzéses vizsgálatok során alkalmazzák. A folyadékszintillációs méréseknél, melyet 2.4.1. ábrán látható készülékkel végeztem, a mérendő radioaktív anyagot finom szuszpenzió vagy oldat formájában a szerves szcintillátor anyaghoz keverik. A mérendő minta ezután tartalmazza a radioaktív anyagot, az oldószert valamint a szcintillátort, ezen kívül számos esetben különböző szennyező anyagok is jelen vannak a mintában.

2.4.1. ábra: A folyadékszintillációs spektrométer képe

A szcintillátort úgy kell megválasztani, hogy az általa kibocsátott fény hullámhossza a fotokatód érzékeny tartományába essen, régebbi készülékekben ez a feltétel nem teljesíthető, ezért az oldószeren kívül egy hullámhossz eltoló vegyszert is adagolnak a mintához. Egyetlen béta-részecskének kölcsönhatása révén számos foton emittálódik, számuk arányos a béta-részecske energiájával, így a fotoelektron sokszorozók által mért fényerősség is arányos a detektált béta-részecske energiájával.

Azokat a hatásokat, amelyek során a gerjesztési energia egy része nem jut el a szcintillátorhoz kémiai quench hatásnak (kémiai kioltásnak) nevezzük. A kémiai quench következményeként a béta-sugárzás energiájáról kapott információ hibás lesz, szélsőséges esetben a mért beütésszám is alacsonyabb (a keletkező fotonok száma nem elegendő a detektáláshoz), ez a mérés hatásfokának romlásához vezet. A kémiai quench-et olyan kémiai szennyeződések okozzák, amelyek a gerjesztési energiát a molekula hőmozgásává alakítják (pl. erős savak, lúgok és nagyoxigén tartalmú szerves vegyületek).

2.5. Gamma-spektrometria

A gamma-spektrometria a sugárzás intenzitásának energia szerinti eloszlásának mérése. Mivel a gamma-sugárzás energiája meghatározott érték, így az energiaértékek nuklidspecifikusak, nuklidkönyvtárból kikereshetők. A gamma-spektrométerek az alábbi részekből állnak: detektor, előerősítő, erősítő, nagyfeszültségű tápegység és egy- vagy többsatornás amplitúdó-analizátor.

Gamma-sugárzás detektálására készített számlálóban abszorbensként szcintilláló vagy félvezető anyagokat alkalmaznak. A félvezető detektorok szilárd ionizációs kamrák, így az elektronikus jelek kialakulása ezekben hasonló a gáztöltésű számlálóban lejátszódó folyamathoz. A szcintillációs számlálóban a fényfelvillanás úgy jön létre, hogy az abszorpciós folyamatokban keletkező gyors elektronok gerjesztik az abszorbens anyag elektronjait, majd a gerjesztett elektronok alapállapotba mennek át a látható fény tartományába eső hullámhosszú fotont emittálva. Így a beérkező γ -kvantum energiája fényenergiává alakul át. A fényenergia átalakítása elektromos energiává szintén fotoeffektus alapján történik a fotoelektronsokszorozó.

2.6. A radioaktív hulladékok

A radioaktív izotópokkal végzett munkák egyik legkritikusabb része a keletkező hulladékok biztonságos elhelyezése, tárolása. Radioaktivitást tekintve a legnagyobb mennyiségű hulladék az atomerőművek működtetése során keletkezik. A hulladékokat

radioaktivitásuk, azaz a bomlás hőteljesítménye ill. a bennük levő izotópok felezési ideje alapján országoként változó módon csoportosítják. Magyarországon erről a 47/2003. (VIII. 6.) számú ESZCSM rendelet intézkedik. A különböző csoportokba sorolt radioaktív hulladékok biztonságos tárolását hosszú időre több száz, ezer évre, sőt meghaladóan kell biztosítani.

A radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgáló föld alatti tárolók létesítése során megfogalmazott követelmények egyike tehát a befogadó képződmény lehető legnagyobb radioaktív izolációs képessége. Ehhez, egyebek között szükséges, hogy a befogadó kőzet nagymértékben kösse meg a radioaktív izotópokat, ezáltal csökkentve azok migrációját. Ennek a feltételnek a teljesülését az agyagásványok szorpciós képességük révén elősegítik. Ezért ezeket mesterséges mérnöki gátként is alkalmazhatják, ahol a természetes környezetben nem fordulnak elő elegendő mennyiségben. ^[13]

2.7. Radioaktív izotópok migrációja^[13]

A természetes környezetbe jutó radioaktív izotópok kölcsönhatásba kerülnek a felszín alatti vizekkel. A vízben oldható anyagok mozgását a földtani képződményekben egyrészt a vízmozgást meghatározó biológiai folyamatok, másrészt a földtani képződményekben és a radioaktív izotópok közötti kölcsönhatások befolyásolják. Ha reális képet akarunk kapni valamely anyag mozgásáról, egy adott közegben, akkor egyaránt vizsgálni kell a mozgást biztosító közeg (víz) és az adott anyag kémiai formáit, ill. szorpciós tulajdonságait az adott közegre, mint szorbensre vonatkozóan.

1, A vízmozgást meghatározó folyamatok:

- az konvekció, azaz az oldott anyag mozgása az áramló vízzel
- az oldatok keveredése a makropórusokban, melynek oka, hogy a különböző méretű pórusokban levő folyadékok eltérő áramlási sebességgel mozognak
- az adott anyag diffúziója a vízben

2, A szilárd mátrix és az oldott anyag közötti kölcsönhatások:

- szorpció
- kicsapódás
- a szilárd mátrix esetleges változása, bomlása

Ha a vízoldható anyagot a közeg nem szorbeálja, az anyagtranszportot az első három folyamat befolyásolja, tehát az illető anyag együtt mozog a vízzel.

A földtani képződmények, kőzetek megkötik a radioaktív ionokat, ezáltal jelentősen befolyásolva azok migrációjának sebességét az adott közegben. A megkötődési folyamat erősen függ az ásványos összetételtől. A földtani képződményekre jellemző, hogy azok ásványos összetétele még egy adott helyen is igen változatos, akár horizontális, akár a vertikális eloszlást tekintjük.

2.8. A vizsgált izotópok keletkezése

2.8.1. Kloridion (^{36}Cl)

Az atomreaktorok betonozásánál használt vízben található a ^{35}Cl . $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ magreakcióban, a 308 000 év hosszú felezési idejű, lágy béta-sugarzó ^{36}Cl -izotóp is keletkezik.^[14]

2.8.2. Jodidion (^{131}I)

Az urán-235 hasadásával, nagy hozammal keletkeznek a jódiszotópok. A tellúr besugárzásával, majd béta-bomlással keletkezik. $^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131}\text{Te} \rightarrow ^{131}\text{I}$; $t_{1/2}=8$ nap, β^- és γ -sugarzó. Az atomreaktorok kiégett fűtőelemeiből végzett Mo-99-előállítás során a szeparációs lépések egyikében, savazással szabadítják fel a I-131 radionuklidot, ami a Te technológiánál modernebb, nagyobb aktivitásokat és fajlagos aktivitásokat eredményez. Vagyis a Mo-99 elválasztás "mellékterméke" a I-131. Orvosi alkalmazása fontos.^[14]

2.8.3. Céziumion (^{137}Cs)

Az urán-235 hasadásával, nagy hozammal két Cs-izotóp keletkezik, a Cs-134 és a Cs-137. A hasadásnál meghatározott arányban keletkeznek, majd Cs-134 gyorsabban bomlik, így a kétféle izotóp arányából például egy környezetszennyezés időpontja meghatározható. A Cs-134 a következő reakcióban is előállítható: $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$, $t_{1/2}=2$ év, β^- és γ -sugarzó. A Cs-137 felezési ideje 30 év, β^- és γ -sugarzó. Mivel a talajon nagyon erősen megkötődik, migrációja igen lassú, ezért mostanában használják talajképződési ill. -eróziós folyamatok vizsgálatára. Ehhez a talajban a nukleáris szennyeződésekből mar egyébként is jelenlévő Cs-137-et mérik.^[14]

3. Kísérleti rész

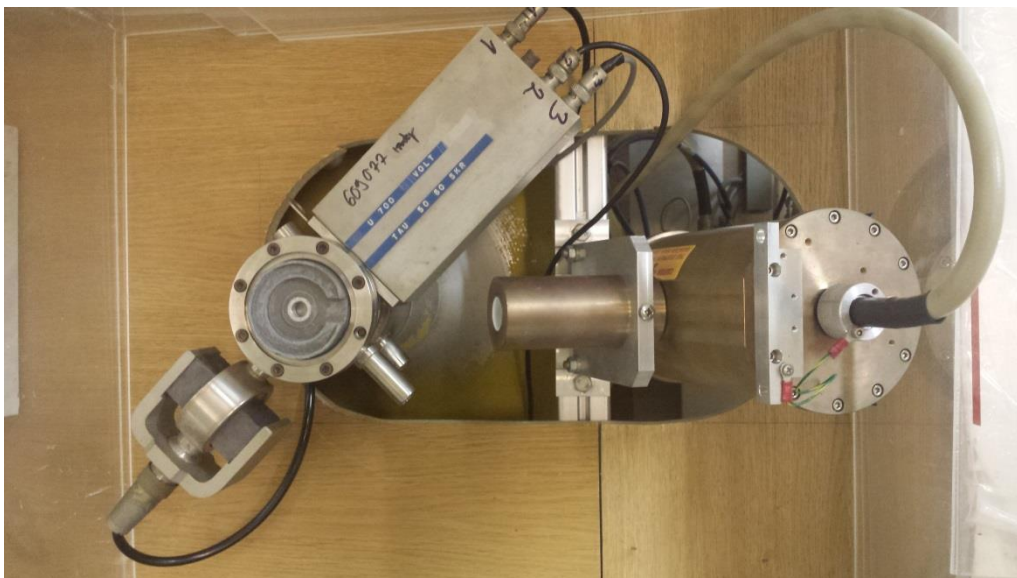
3.1. A felhasznált Ca-bentonit jellemzése

Az alkalmazott kalcium(II)-bentonit Istenmezejéről származik, $(\text{Si}_{7.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Al}_{2.6}\text{Fe(III)}_{0.7}\text{Fe(II)}_{0.1}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ca}_{0.4}$ összetétellel rendelkezik. Montmorillonit-tartalma a szállító (Országos Érc- és Ásványbánya Vállalat egri Központi Laboratóriuma) szerint termoanalitikai, röntgendiffrakciós ill. etilén-glikol-adszorpciós vizsgálatok alapján 96 %. A Tanszéken készült korábbi röntgendiffrakciós és termoanalitikai vizsgálatok szerint 92 % a montmorillonit-tartalom, a kísérő ásványok 3 % kaolinit, 5 % kalcit és kvarc nyomokban. A kicserélhető kationok kalciumionok. Kationcserélő kapacitását ammónium-acetátos^[15] módszerrel határoztuk meg és kétértékű ionra nézve 52 mmol/100 g-nak (egyértékű ionra 104 mmol/100 g-nak) találtuk. A BET-módszerrel meghatározott fajlagos felülete (azaz a külső felülete) 93,5 m²/g.^[16]

3.2. A felhasznált vas(III)-bentonit készítése

A méréseim során kloridion (³⁶Cl), jodidion (¹³¹I) és céziumion (¹³⁷Cs) migrációját vizsgáltam, radioaktív nyomjelzés használatával. A migrációs kísérleteket vas(III)-ionnal módosított bentoniton végeztem. Ehhez 50,00g analitikai tisztaságú FeCl₃-ot oldottam acetonban hűtőfürdő alkalmazása mellett, mivel a solvatációs hő keletkezése igen jelentős mértékű. Miután a teljes FeCl₃-ot feloldottam, ekvivalens mennyiségű Ca-bentonitot (kalcium- és vas(III)-ionokra vonatkoztatva) adtam a rendszerhez. A keletkezett anyagot 24 óráig mágneses keverőre helyeztem, a homogenizálódás elősegítése érdekében, majd acetonnal mostam a bentonitot és levegőn szobahőmérsékleten szárítottam.

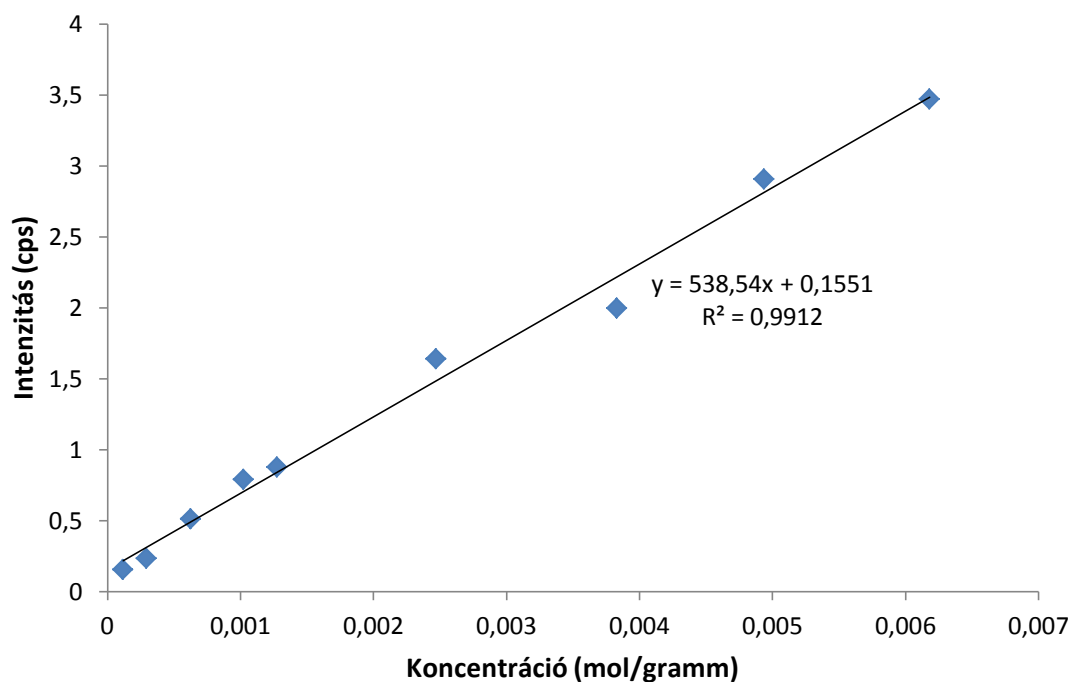
A vastartalmat röntgenfluoreszcens analízis segítségével határoztam meg, amelynek technikai paraméterei a következők: REA (röntgenfluoreszcenciás analízis) mérésekhez a 3.2.1. ábrán látható készüléket használtam, mely 20 mm² felületű, 3,5 mm-es kiürített réteggel rendelkező Si(Li)-detektorból, NZ-860 típusú mérőfejből, CANBERRA gyártmányú sok csatornás analizátorból és GENIE2000 szoftverből álló mérőrendszert használtam. A koncentrációkat a K α -vonalak intenzitás méréssel határoztam meg. Gerjesztő forrásként Oxford Instruments által gyártott röntgen csövet használtam. A vas koncentrációját a 6,403 keV-os K α vonalának méréssel határoztam meg.



3.2.1. ábra: A röntgenfluoreszcens vizsgálatához használt berendezés képe

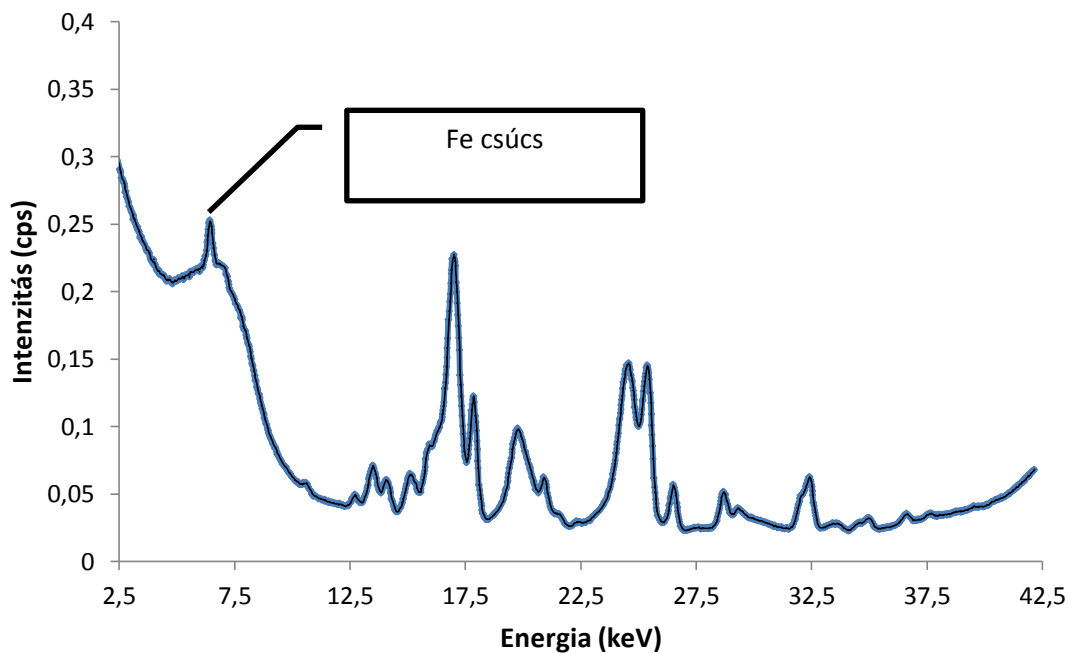
3.3. A vastartalom meghatározása

Méréseim elkezdéséhez egy vas kalibrációs görbét készítettem, melyhez különböző mennyiségű Fe_2O_3 -at és Ca-bentonitot kevertem össze és ebből pasztillákat nyomtam és ezeket mértem meg.



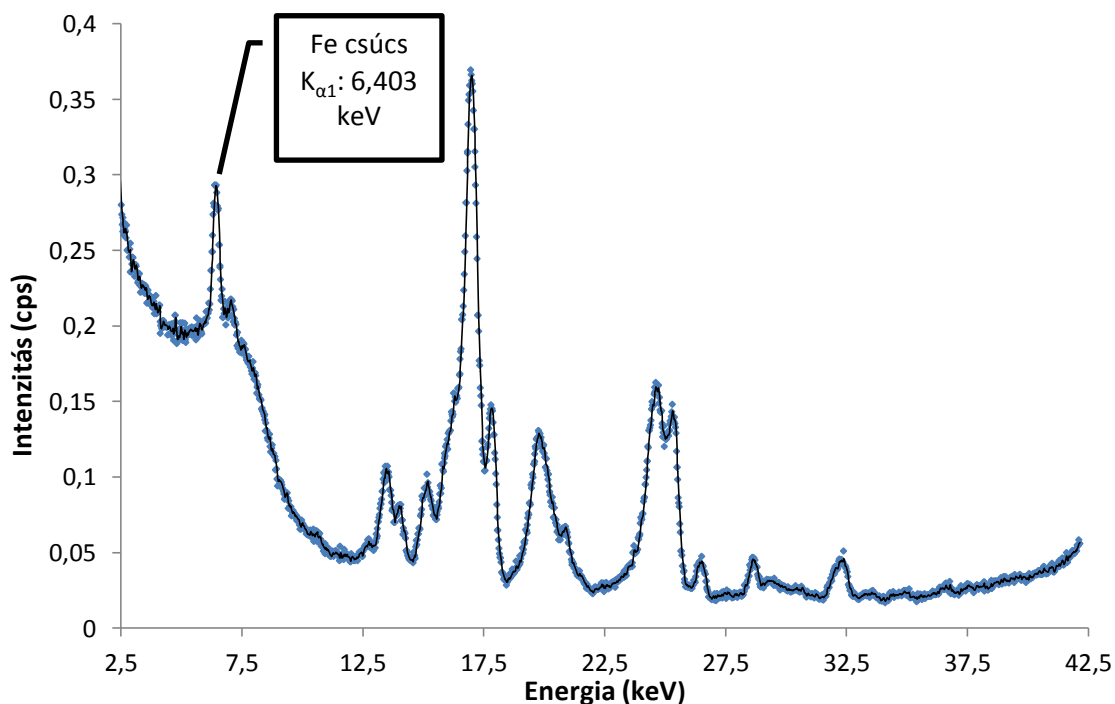
3.3.1. ábra: Fe_2O_3 és Ca-bentonit keverékből készült pasztillák által készített vas kalibrációs egyenes

Az 3.3.1. ábrán mol/gramm koncentráció érték azt jelenti, hogy hány mol Fe-t tartalmaz grammonként a bentonit. Miután a kalibrációs egyenest elkészítettem, felvettem a Ca-bentonit röntgen spektrumát is, hogy meg tudjuk állapítani a vas mennyiségét a kiindulási Ca-bentonitban.



3.3.2. ábra: Ca-bentonit röntgen spektruma

Miután elkészítettem a Fe(III)-bentonitot, pasztillát készítettem, hogy a röntgen mérést el tudjam végezni.



3.3.3. ábra: Az elkészített vas(III)-bentonit röntgen spektruma

Megállapíthatom, hogy a Fe(III)-ionokkal való kicserélődés sikeres volt, mivel a felvett röntgen spektrumból is jól leolvasható, hogy megnövekedett a bentonit szerkezetében a vastartalom, melynek értéke $2,12 \cdot 10^{-4}$ mol/gramm.

3.4. A kísérlet előkészítése

A migrációs vizsgálatokat, a 3.5.1. és a 3.5.2. ábrán látható cellákban hajtottam végre. A cella középső részébe helyeztem be a 3.4.1. és a 3.4.2. ábrán látható bentonit pasztillát, melyet kézi pasztillázó segítségével 150bar nyomáson készítettem el (5mm vastag és átmérője 25mm).



3.4.1. ábra: Az elkészített vas(III)-bentonit pasztillák



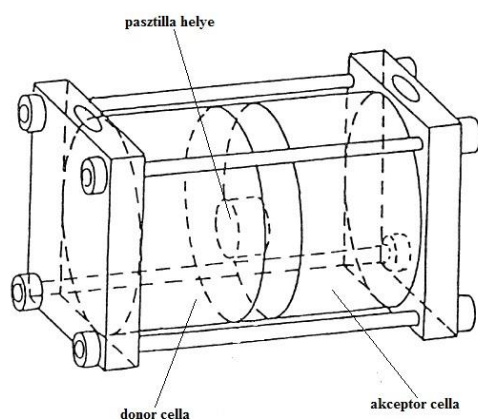
3.4.2. ábra: Az elkészített pasztillák a cella középső részében

Mindkét oldalára $0,45 \mu\text{m}$ pórusméretű cellulóz-nitrát membránszűrőt tettem, hogy a pasztilla ne kerüljön át egyik folyadékos cellarészbe se. A migrációs kísérletek előtt a donor és az akceptor cellákba háromszorosan desztillált vizet raktam, hogy a pasztilla megfelelően beduzzadjon a helyére. A duzzadási folyamat időtartama kb. 1 hónap volt, a bentonit által felvett vizet folyamatosan pótoltam és az értékeket a jegyzőkönyvben rögzítettem.

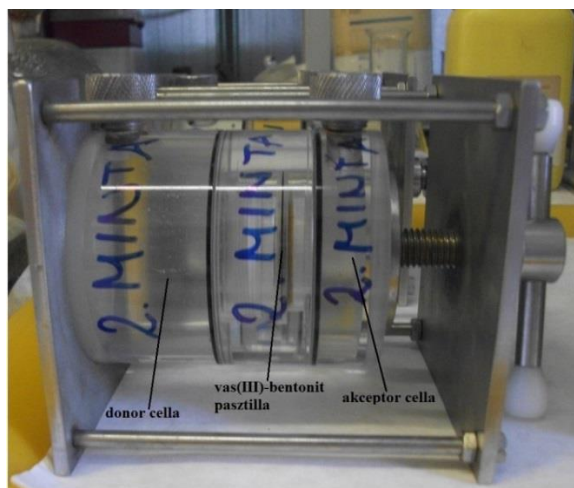
3.5. A kísérlet menete

Miután a duzzadás megfelelő volt, a donor cellában az oldatot kicseréltem a radioaktív izotópot tartalmazó oldatra (kloridion (^{36}Cl), jodidion (^{131}I) és céziumion (^{137}Cs)). Meghatározott időpontokban a donor és az akceptor cellából is 500 μl mintát vettem ki, ezt háromszor desztillált vízzel pótoltam. A minták radioaktivitását béta-sugárzásuk alapján folyadékszintillációs spektrométer (Wallac 1409) segítségével mértem. A mintákhoz 4,5 cm^3 szintillációs „koktélt” adtam, melynek összetétele:

- 4 g 2,5-difenil-oxazol (PPO),
- 106 cm^3 etil-alkohol,
- 37 cm^3 etilén-glikol,
- 257 cm^3 Triton X-100,
- 1000 cm^3 -re feltöltve xilollal.



3.5.1. ábra: A cella sematikus rajza



3.5.2. ábra: Az összeszerelt cella fényképe

Miután a migrációs kísérletet befejeztem és a cellát szétszedtem, a még nedves pasztillákon 3db lyukasztást ejtettem meg. A lyukasztott darabok mindegyikét 6 nagyjából egyenlő részre szeleteltem fel és száradás után gamma-spektrométerrel mértem ^{131}I - és a ^{137}Cs -izotópok aktivitását, ill. folyadék szintillációs módszerrel a ^{36}Cl -izotóp aktivitását.

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. A látszólagos migrációs együttható meghatározásának elve

Az akceptor cella aktivitásának növekedését az idő függvényében, illetve a szeletelt minták aktivitásának változását a hely függvényében Fick II. törvényének cellánkra alkalmazott megoldásával értékeltem^[17]:

$$C_{(x,t)} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(D_m t)}} \quad (4), \text{ ahol } \operatorname{erfc} Z = 1 - \operatorname{erf} Z; Z = \frac{x}{2\sqrt{(D_m t)}} \quad (5)$$

A látszólagos migrációs együttható (D_m) összetett paraméter, mely különböző tényezőktől függ (porozitás, az ionnak a vízben mért diffúziós együtthatója, szorpció folyamatok).^{[7],[18]}

A látszólagos migrációs együtthatót (D_m) meg lehet határozni a $C_{(x,t)}$ -t függvényből, ha x = állandó. Az akceptor cellából vett minták radioaktív intenzitása ($I_{(x,t)}$) arányos a koncentrációval:

$$I_{(x,t)} = k\lambda V N_A C_{(x,t)} \quad (6)$$

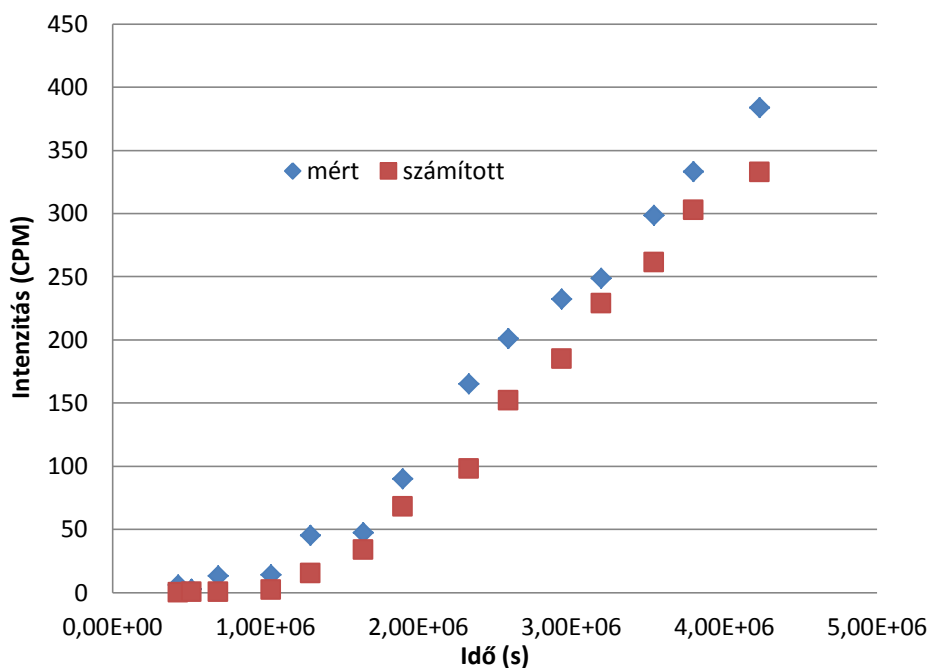
ahol k a mérési hatásfok, λ a bomlási állandója az izotópnak, V a térfogata a mintaoldatnak, N_A az Avogadro-szám, a $C_{(x,t)}$ a koncentrációja az ionoknak.

Az (4) és az (5) egyenlet helyett, összevonva használjuk az alábbi összefüggést:

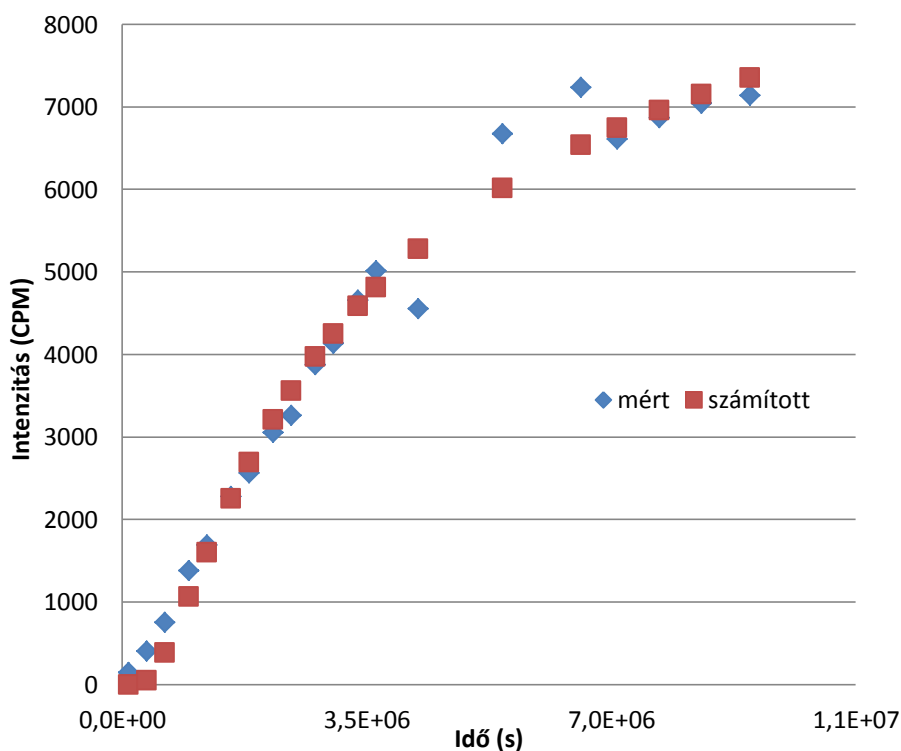
$$I_{(x,t)} = I_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(D_m t)}} \quad (7)$$

A szeletelt minták esetén ugyanezt a függvényt használom, ilyenkor azonban a t =állandó. Az eredményeket a „Scientis” nevezetű programmal értékeltem. A kísérleti és az illesztett görbéket a 4.2.1. - 4.2.4. ábrán mutatom be.

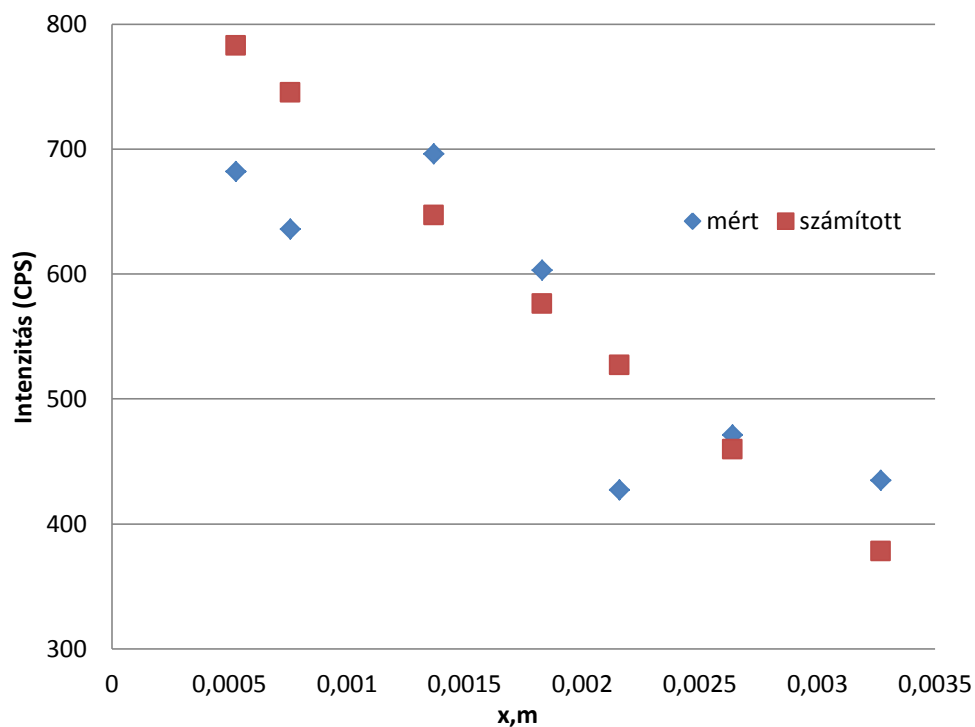
4.2. A mintavételes és szeleteléses eredmények összehasonlítása I.



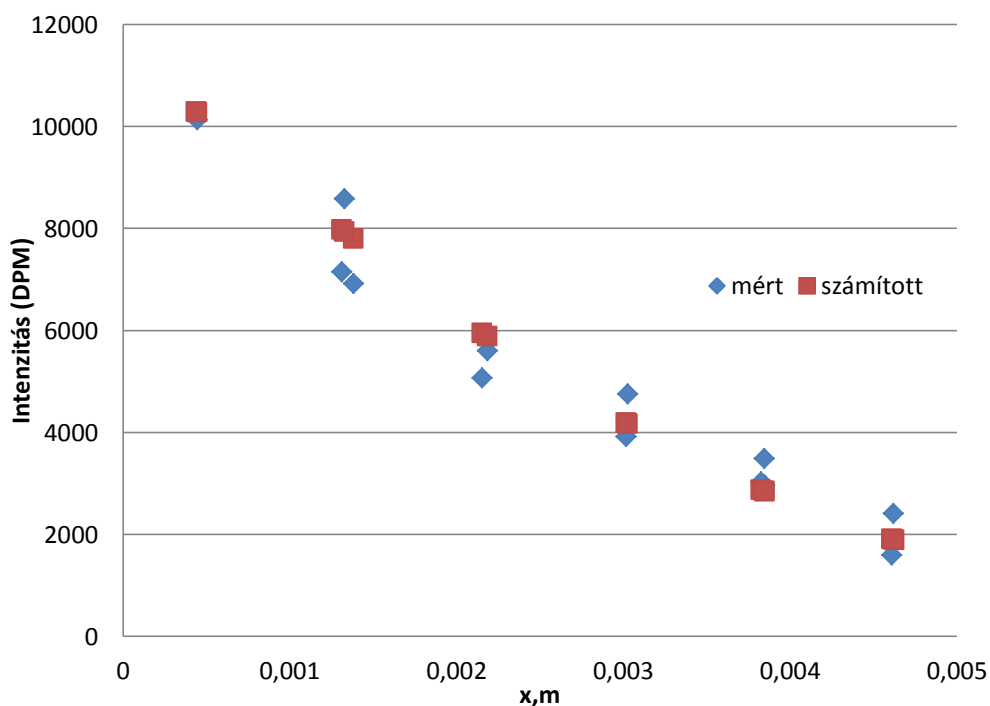
4.2.1. ábra: Céziumion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: az akceptor cella aktivitásának változása az idő függvényében



4.2.2. ábra: Kloridion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: az akceptor cella aktivitásának változása az idő függvényében



4.2.3. ábra: Céziumion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitása a távolság függvényében



4.2.4. ábra: Jodidion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitása a távolság függvényében

Az 4.2.1. és a 4.2.2. ábrán a céziumion illetve a kloridion akceptor celláiból vett folyadék minták aktivitását ábrázoltam az idő függvényében. A késsel jelzett pontok a

foliadékszintillációs spektrométer által kapott értékeim, a pirossal jelzett pontok pedig, a mért adatokat felhasználva kapott számított értékeket láthatjuk, amit a „Scientis” nevű programmal kaptam. Megfigyelhetjük, hogy a mért illetve a számított értékek nagyjából egyezést mutatnak, így megállapíthatom, hogy a mintavételes módszer alkalmas a látszólagos migrációs együttható megállapítására.

Az 4.2.3. és a 4.2.4. ábrán a céziumion illetve a jodidion szeletelt pasztilláinak aktivitását ábrázoltam a távolság függvényében. A kézzel jelzett pontok a gamma spektrométer által kapott mért értékeim, a pirossal jelzett pontok pedig, a mért adatokat felhasználva kapott számított értékeket láthatjuk, amit a „Scientis” nevű programmal kaptam. Megfigyelhetjük itt is, hogy a mért illetve a számított értékek nagyjából egyezést mutatnak, így megállapíthatjuk, hogy a szeleteléses módszer is alkalmas a látszólagos migrációs együttható megállapítására.

A mintavételezéssel, ill. szeleteléssel kapott migrációs együtthatók értékét az általam vizsgált ionok esetén az 4.3.1. táblázatban foglaltam össze, ahol megtalálhatóak a természetes Ca-bentonit agyagkőzet migrációs együtthatói is.

4.3. A mintavételes és szeleteléses módszerek összehasonlítása II.

A 4.3.1. táblázatban feltüntettem a mintavételes a szeleteléses módszer által kapott migrációs együtthatókat, mind a három általam vizsgált ion esetén, valamint összehasonlításként a természetes Ca-bentonitban meghatározott migrációs együtthatókat.^[19]

4.3.1. táblázat: Klorid-, jodid- és céziumionok migrációs együtthatói vas(III)-ionokkal módosított bentonitban

Ion	D (m/s ²)				
	Fe(III)-bentonit				Ca-bentonit
	mintavételes módszer	Mérés hibája (mintavételes)	szeleteléses módszer	Mérés hibája (szeleteléses)	szeleteléses módszer
Kloridion	4,38E-12	± 3,21E-13	4,26E-12		3,18E-12
Jodidion	5,55E-12	± 4,49E-13	4,95E-12	± 5,45E-13	
Céziumion	1,67E-12	± 8,65E-14	9,72E-13	± 5,01E-13	6,33E-13

A táblázatban megadtam a mérések hibáit is. Az adatok összehasonlításából is kiderül, hogy a mintavételes és a szeleteléses módszer is alkalmazható a látszólagos migrációs együttható megállapítására. Láthatjuk azt is, hogy a Ca-bentonitnál a kloridion és a céziumion migrációs együtthatói között már számottevőbb a különbség. Ennek oka, hogy a céziumion bekerül a Ca-bentonit rétegeközi terébe és ez fékezi a migráció sebességét. A rétegeközi térben lévő vas(III)-specieszek miatt a céziumion nem kötődik meg számottevő mértékben, ezért a migrációja az anionokhoz hasonlóan, lényegében a szabad pórusokban történik.

5. Összefoglalás

Kísérleteim azt mutatják, hogy a mintavételes és a szeleteléses módszerrel kapott értékek igen jól egyeznek, ebből arra következtethetünk, hogy mindkét módszer jól alkalmazható a migrációs együttható meghatározására.

Megállapíthatom, hogy a természetes kalcium-ionokat tartalmazó bentonitokhoz képest az eltérés, hogy az anionok és a kationok migrációs együtthatói között kisebb a különbség, tehát nem tekinthetjük a rétegek közötti térben szorbeálódó ionnak a kationt. Ennek az oka, hogy a vas(III)-ionok semlegesítik a rétegtöltést, tehát a céziumionok nem juthatnak be a rétegek közötti térbe, a szorpció nem csökkenti számottevő mértékben a mozgásuk sebességét. A vas(III)-ionokkal történő módosítás következtében valamennyi vizsgált ion, töltésétől függetlenül, a szabad pórusvízben, valamint az elektromos kettősrétegben lévő vízben mozog.

A radioaktív izotópok tárolása szempontjából ennek a tapasztalatnak az a jelentősége, hogy nagy a vasion-tartalmú felszín alatti víz alatti estén a bentonitban is felléphet ez a jelenség, vagyis a kationok migrációsebessége felgyorsulhat.

6. Summary

The migration of chloride, iodide and cesium in bentonite modified with iron(III) ions is investigated using radioactive tracers. Bentonite plays an important role in the natural and engineering barriers. The migration coefficients show the changes occurring in the pore system, when the original cations of bentonite replaced to iron(III) ions.

The layer charge of bentonite is neutralized by iron(III) ions, cesium ions cannot introduce into the interlayer space, the sorption hardly decreases the migration rate. As a result of the modification with iron(III) ions, all ions, independently of their charges, migrate in the free pore and the electric double layer water.

7. Irodalomjegyzék

- [1] van Olphen, H. (1977) *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd edition. New York: Wiley and Sons
- [2] Peyrovi, M. H., Mahdavi, V., Salehi, M. A., Mahmoodian, R: (2005) Oxidation of alcohols with tert-butylhydroperoxide catalyzed by Co(II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite, *Catalysis Communications*, Vol.6, Iss.7, pp.476-479
- [3] Kónya J: (1991) *Agrokémia és talajtan; Határfelületi reakciók talaj, agyagásvány / vizes oldat rendszerekben*
- [4] Mezei Melinda: (2009) *Lantán (III)-ionok megkötődésének vizsgálata montmorilloniton; Szakdolgozat*
- [5] Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (eds): (2008) *Handbook of clay science*, 3rd edn. Elsevier, Amsterdam
- [6] Nagy N.M., Kónya J.: (2009) *Interfacial chemistry of rocks and soils*. Taylor and Francis, Boca Raton
- [7] Kozaki T, Saito N, Fujishima A, Sato S, Ohashi H: (1998) *J Contam Hydrol* 35:67–75
- [8] Molera M, Eriksen T, Jansson M: (2003) *Appl Clay Sci* 23:69–76
- [9] Komlósi Andrea: *Röntgenfluoreszcencia analízis, műszeres analitika gyakorlat*. Debreceni Egyetem Izotóp laboratórium
- [10] Klug, H.P., and L.E. Alexander: (1954) *X-ray Diffraction Procedures*. New York; Wiley
- [11] A. Vértes, S. Nagy, and K. Süvegh: *Nuclear Methods in Mineralogy and Geology*, New York: Plenum
- [12] Molnár Zs: (2007) *Folyadékszintillációs spektrometria*; BME
- [13] Kónya J, Nemes Z, Komlósi A, M. Nagy N: (2006) *Radioaktív izotópok migrációja és megkötődése magyarországi kőzetekben; Magyarország környezetgeokémiai állapota; MTA földtudományok osztálya* 23-24
- [14] Kónya J, M. Nagy N: (2012) *Nuclear and radiochemistry; Elsevier insights*; 202:206-207
- [15] Richards L A: (1957) *Diagnosis and improvement of saline and alkaline*. US dept. agr. handbook Vol. 60
- [16] Preparation and structure of rare earth element (REE) bentonites Noémi M. Nagy¹, Mária Földvári², Péter Kovács-Pálffy², József Kónya¹, *Proceedings of Euroclay 2007*
- [17] Crank J (1979) *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, 450 Oxford
- [18] Tournassat C, Appelo CAJ (2011) *Geochim Cosmochim Acta* 426 75:3698–3710
- [19] M. Nagy N, Kónya J: *Szóbeli közlés*

[20] Nemecz E: (1973) Agyagásványok; Akadémiai Kiadó Budapest