

Céziium(I)-ion szorpciójának vizsgálata ritkaföldfém-bentonitokon

OTDK dolgozat

A dolgozat lezárásának dátuma: 2014. november 28.

Készítette: Kovács Eszter Mária; Anyagtudomány MSc. II. évf.

Témavezetők: Prof. Dr. M. Nagy Noémi és Prof. Dr. Kónya József



DEBRECENI EGYETEM TTK KOLLOID- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI TANSZÉK
IMRE LAJOS IZOTÓPLABORATÓRIUM

Tartalom

1. Bevezetés.....	2
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. Agyagkőzet: a bentonit	3
2.2. Agyagásvány: a montmorillonit	5
2.3. Ritkaföldfémek néhány tulajdonsága	7
2.4. Cézium tulajdonságai	11
2.4.1. ^{134}Cs izotóp.....	12
2.4.2. ^{137}Cs izotóp.....	12
2.4.3. Cézium a talajban	13
2.5. Radioaktív nyomjelzés	14
2.6. Ioncsere folyamatok egyensúlya	15
2.7. Röntgenfluoreszcencia analízis	17
2.7.1 Röntgenfluoreszcencia elemzés elve	17
2.7.2. Mátrixhatás röntgenfluoreszcencia elemzés alkalmával	17
2.7.3. Mennyiségi kiértékelés külső standard módszert alkalmazva	18
3. Kísérleti rész.....	18
3.1. Felhasznált anyagok	18
3.1.1. Istenmezei kalcium(II)- bentonit	18
3.1.2. Ritkaföldfém(III)-perklorát oldatok.....	19
3.1.3. Ritkaföldfém(III)-bentonitok előállítása, jellemzése	20
3.1.4. Inaktív CsCl oldat.....	20
3.2. Kísérleti eljárások.....	21
3.2.1. Krocker-izoterma.....	21
3.2.2. Szorpciós izoterma	22
4.Kísérleti eredmények és kiértékelésük.....	22
4.1. Krocker izoterma felvétele.....	22
4.2. Szorpciós izotermák felvétele	23
5. Összefoglalás	25
6. Summary	26
7. Köszönetnyilvánítás	27
8. Irodalomjegyzék	28
I. Függelék.....	31
II. Függelék	32

1. Bevezetés

Több szorpciós vizsgálat alkalmával használtak bentonit agyagkőzet, amelyet én is alkalmaztam munkám során. Ugyanis jól definiált tulajdonságai és szemcsemérettől független kationcserélő képessége teszi megfelelővé a határfelületi folyamatok leírására (Van Olphen, H.; 1977). A talajban végbemenő folyamatok megértésén túl a környezetszennyezés káros következményeinek a tanulmányozásában is szerepet játszhat olyan elemek megkötődésének vizsgálata, amelyek a talajban csak elenyésző mennyiségben fordulnak elő, vagy egyáltalán nem talajalkotók (Filep Gy. et al; 1976).

A gyakorlatban különböző célokra használják a közkedvelt bentonitot, az optimális katalitikus és felületi tulajdonságai miatt (Lagaly, G. et al.; 2003). Felhasználásához példákat a 2.1. fejezetben láthatunk. A bentonit víz hatására megduzzad és kitölti a rendelkezésére álló teret. A bentonit fő alkotó agyagásványa a montmorillonit, amely rétegrácsos szerkezetű aluminoszilikát ásvány, a szmektitek csoportjába tartozik. A montmorillonit egyik hasznos tulajdonsága, hogy a rétegek közötti terében kationokat képes megkötni, a rétegek állandó, vagy permanens negatív töltésének köszönhetően. Az itt megkötött kationok hatással lesznek az ásvány szerkezetére, ezen keresztül a talaj tápanyag gazdálkodására és a szennyező kationok sorsára (Kónya J. et al; 2002).

A XXI. század egyik vezető problémája a radioaktív hulladékok kezelése és tárolása. A radioaktív hulladékok földalatti tárolókba kerülnek. Ezen tárolók földtani-, illetve mérnöki gátjaikban a bentonit záróréteggént van jelen a környezet és a hulladék között.

A dolgozatom mozgatórugója volt az előbb említett radioaktív hulladékok tárolásának megoldása, ill. a megoldásához vezető út lehetőségeihez tartozó apróbb vizsgálatok elvégzése. Ritkaföldfémek találhatóak a hasadványok között, így ezen elemek is becserélődhetnek a bentonit szerkezetébe. Majd további bomlási folyamatok alkalmával, a cézium 137-es izotópja, - mivel nem ártalmatlanítható, és meg kell várni még, lebomlik ezért jó tudni (2.4.2. fejezet) - hogy milyen mértékben szorbeálódik a bentonitban. Tehát vizsgálom a háromértékű ionok egyértékű ionokra való cseréjét, az izotóp-agyag kapcsolatát.

Így munkám során Pr(III)-, Nd(III)-, Dy(III)-ionokkal módosított bentonitban vizsgáltam a céziumionok megkötődését. Szorpciós izotermát vettem fel, megfigyelve, hogy a háromértékű ritkaföldfémionok milyen mértékben cserélődnek ki egyértékű céziumionokká.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Agyagkőzet: a bentonit

A talaj szilárd fázisa sokféle alkotórészből áll. Ha méretük alapján csoportosítjuk, akkor a legkisebb frakciók lesznek az agyagok (Atterberg A.; 1905):

1. 2mm (kő, kavics)
2. 2-0,2mm (durva homok)
3. 0,2-0,02mm (finom homok)
4. 0,02-0,002mm (por)

A 0,002 mm-nél kisebb ásványi komponensek alkotják az agyagfrakciót. Az agyagkőzetek között jelentős szerepe van a bentonitnak, melyet elterjedten alkalmaznak a gyakorlatban eltérő célokra; felhasználva az optimális felületi és katalitikus tulajdonságait. A bentonit fő alkotó agyagásványa a montmorillonit. Bentonitnak nevezzük azokat az agyagkőzeteket, amelyeknek a montmorillonit tartalama 50%-nál magasabb.

A bentonit legjellegzetesebb tulajdonságai közé sorolható pl.: duzzadás, nagy viszkozitás, kis vízleadás, nagy kationcsere, nagy fajlagos felület és így tovább.

Magyarországon több értékes bentonitterület van. Ezek nagyobb része Ca-bentonitok és kisebb részt Mg-bentonitok.

A bentonittal szemben támasztott követelmények közé tartozik, hogy homogén minőségű legyen. Lelőhelyenként, és egy leelőhelyen belül is nagy változatosságokat mutat, így nem könnyű az előbb említett követelményt teljesíteni.

Bentonitszennyezések közé tartozik: homok, gipsz, karbonátos anyagok, vízben oldható sók; és ezek csak költséges műveletekkel távolíthatók el.

Kiváló minőségű derítőföld-bentonitot bányásznak Istenmezején, amelyet savazással készítenek elő. Savazás által a szemcsék felületét megtroncsolják, így növelve a felületi erőket és önmagát a felületet is. A fajlagos felület a savazás folyamán 5-10 m²/g-ról 20-250 m²/g-ra emelhető, így ennek arányában a derítőképesség is nő.

A bentonit jellemező tulajdonságai közé tartozik még, hogy a szerves vegyületeket képes lekötni, így ez egy új iparnak, nevezetesen a szerves vagy organofil betoniparnak képezi alapját.

A sugárzóanyagiparban nagy adszorpciós képességét használják fel a sugárzó anyagok szigetelésére.

Felhasználása széleskörű. Az ipar és a mezőgazdaság számos területen eltérő célra és módon alkalmazza. Legnagyobb részét az öntődeiparban használják a formázóhomokok kötésére. Az istenmezei és nagytétényi bentonitok nedves formázásra alkalmasak. A tokaj-hegységi bentonitok szárított formázásra jók. Továbbá előszeretettel használják mélyépítésben, szigetelésre; bányászatban az aknák víztelenítésére; kozmetikai, kerámiai ipar, a mezőgazdaság és ezeken kívül számos felhasználása ismert még (Varjú Gy., 1966).

A bentonit ásványi alkotórésze a montmorillonit, általában szilikátásványokból képződik víz hatására, lúgos közegben. Savanyú, intermedier és bázisos magmatitokból egyaránt keletkezhet. Az üreges kőzetek különösen hajlamosak montmorillonitosodásra. Minél nagyobb a kőzet, illetve a kőzetet alkotó vulkáni üveg kötött víz tartalma, annál könnyebben fog montmorillonitosodni.

Hazánkban a harmadidőszaki, főleg savanyú vulkáni kőzetek könnyen alakulnak át részben vagy egészben montmorillonittá.

A magyarországi bentonitlepeket a következő képpen oszthatjuk fel:

Elsődleges:

1. hidrobiogenetikus
 - a) tavi eredetű
 - b) tengeri eredetű
2. hévforrás eredetű (hidrotelmális)
3. lávaérintkezésnél képződött (kontakt)
4. felszíni mállás eredménye
5. összetett

Másodlagos:

1. tengeri (marin)
2. tavi (limnikus)

3. torrens

4. reziduális (kioldásos)

A hidrogenetikus bentonitosodást halmirolitikusnak nevezik, ami azt jelenti, hogy víz alatti kőzet elbomlása által képződött. Ez tengerben vagy tóban is végbe mehet. Egyenletes intenzitású agyagásványosodás jellemzi, és az így képződött bentonit nagy kiterjedésű telepeket képez.

2.2. Agyagásvány: a montmorillonit

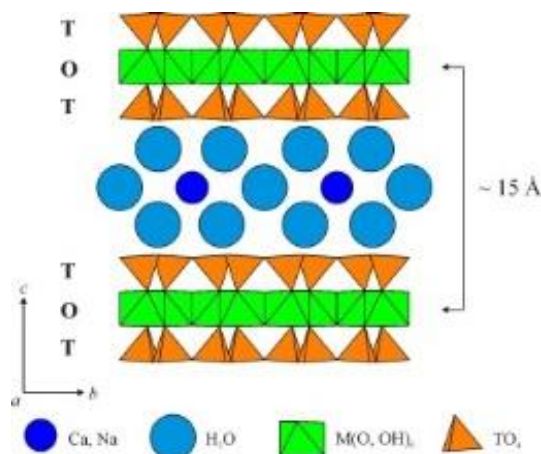
Az agyagásványok a talajtani folyamatok szabályozásában jelentős szerepet játszanak, mivel jó adszorpció és ioncserélő tulajdonságaik vannak. Az agyagásványokat az egymáshoz kapcsolódó rétegek száma és milyensége szerint csoportosíthatjuk:

- 1:1 (TO) Egy tetraédes és oktaédes sík alkot egy rácsköteget.
- 2:1 (TOT) Egy $\text{AlO}(\text{OH})$ -oktaédes réteg épül be két SiO_4 síkháló közé, ezen belül 3 csoport van: - Illitek, - vermikulit, - szmektitok
- 2:1+1 (TOT+O) típusú
- kevert szerkezetű agyagásványok (Filep Gy.; 1988).

A bentonit kőzet fő ásványi komponense a montmorillonit (Nemecz E.; 1973) a TOT típusú agyagásványok csoportjába, azon belül a szmektitok közé tartozik. A 2.2. ábrán láthatjuk a tetraédes-oktaédes-tetraédes szerkezeti egységek összekapcsolódását, illetve a TOT rétegek közötti „rétegeközi” teret is, melynek köszönhető a montmorillonitok nagy fajlagos belső felülete, és kötőhelyeinek nagy száma. A réteges szerkezetből adódóan kétféle felülettel rendelkezik. Az egyik a külső felület, amely a szemcsék határoló felületeinek összessége, nagyságát tehát a szemcseméret határozza meg. A belső felület kiterjedése kb. egy nagyságrenddel is meghaladhatja a külső felületet. A belső felület nagysága nem függ a szemcsemérettől. Bizonyos határfelületi folyamatok egyik vagy másik felülettípushoz kötődnek.

A montmorillonit egy elemi cellája negatív töltést képvisel, ezt a negatív rétegtöltést a rétegeközi térben a hidratált kationok semlegesítik. Ilyen kompenzáló ion lehet: Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , melyek kicserélhetők. A hazai bentonit kőzetekben, a rétegeközi térben többnyire kétértékű kation, kalciumion foglal helyet. Az elemi cella idealizált képletéhez képest, az Al^{3+}

helyett részben Fe^{3+} áll, a Mg^{2+} helyett pedig Fe^{2+} is előfordul a természetes ásványokban, sőt kisebb mértékű helyettesítés még a tetraédes rétegben is található. A helyettesítések mértéke lelőhelyenként különbözik, tehát az ásvány elemi összetétele és rétegtöltése is eltérhet.



2.2. ábra: Szmektitek szerkezete a réteggkomplexumokra merőleges négyzetben
(Szakáll S.; 2011)

A montmorillonit környezetébe kerülő bármilyen kation megkötődhet a réteggközi térben. Ezek a kationok ioncsere folyamatokban vesznek részt, azaz kicserélődhetnek egyéb kationokra. Ez a folyamat valamennyi kationra általánosan jellemző, a megkötődés erőssége általában a kation töltésének növekedésével és a hidratált ion méretének csökkenésével nő. A réteggközi térben lejátszódó kation-megkötést külső szféras komplexképződésnek is nevezik, mivel a kationok hidratáltak. Ha nincs specifikus adszorpció, akkor gyakorlatilag az elektrosztatikus erők hatására történik a szorpció: a kationok a negatív töltésű felületi csoportokon, az anionok pedig a pozitív töltésű felületi csoportokon kötődhetnek meg.

A montmorillonit esetében a kation megkötő képesség mintegy 80-90%-ban az állandó negatív rétegtöltéstől származik. A kation-cserekapacitást tehát ez határozza meg. Az állandó töltés a belső felületeken jelentkezik, tehát nem függ a szemcsemérettől.

Az agyagásványok többségénél valóban a permanens töltések dominálnak, de bizonyos esetekben számolni kell a változó töltésekkel is. Ezek a rácsok véletlenszerű fragmentációjának eredményeképpen a felületen jelenlévő aluminol és szilanol csoportoknak köszönhetők. A változó töltésű helyeken történő kation megkötődés a pH-tól függően mintegy 10-20 %-ban járulhat hozzá a teljes kation-szorpcióhoz. A változó töltésű helyek száma, azaz a felületi szilanol- és aluminol-csoportok koncentrációja a szemcsemérettől, ezen keresztül pedig a fajlagos felülettől függ. A változó töltésű helyeken a kationok nem hidratált formában,

hanem közvetlen kation-oxigén kötéssel kötődnek meg, ezért a folyamatot belső szférás komplexképződésnek is nevezik.

A kation kémiai tulajdonságai ebben a kötésmódban meghatározó jelentőségűek. A változó töltésű helyeken történő kation-megkötődés mennyiségében jóval kisebbnek tűnik, mint az állandó töltésű helyeken, azonban a rácsszéleken megkötött kationok további folyamatok (felületi kicsapódás, polimerizáció, nano- és mikrorészecskék képződése) kiinduló lépései lehetnek (D. G. Strawn et al 1999). Ilyen változó töltésű helyek létrejötte azzal magyarázható, hogy a rácsszéli hidroxil-csoportok az oldat kémhatásától függően protonálódnak, illetve deprotonálódnak, a rácsszélek eltérő töltést hordozhatnak a kémhatástól függően, nagy pH értéken ($\text{pH} > 8$) a deprotonálódott felületi csoportokon a negatív töltések miatt kationok kötődhetnek meg. A különböző kémhatáson lejárászó folyamatok a következők:



A $\text{pH} > 8$ esetén az egyensúly a protonleadás irányába, míg $\text{pH} < 8$ esetén az oldat savasodásával tolódik el. A szilanol-csoportoknál $\text{pH} > 2$ esetén csak deprotonálódással kell számolni.

Az agyagközeteken a kationok általában jóval nagyobb mennyiségben kötődnek meg, mint az anionok. Ez egyrészt a jelentősebb mennyiségű montmorillonitot tartalmazó kőzeteken az állandó negatív töltéseknek köszönhető. Ehhez járul az a körülmény, hogy a szilikátok felületi töltése – semleges körüli pH - általában negatív. Semleges körüli pH-n az aluminol-csoportok és a földtani környezetben levő egyéb oxidok felületén kialakult OH-csoportok (pl. $-\text{FeOH}$, $-\text{MnOH}$) protonálódása és deprotonálódása egyaránt kismértékű. Ha a közeg pH-ja kellően nagy, akkor az így kialakult pozitív töltések köthetnek meg kis mennyiségű aniont.

2.3. Ritkaföldfémek néhány tulajdonsága

A nem stabilis proméciumot kivéve a lantanoida elemek igazából nem ritkák, ahogyan a nevük sejtetné (N. N. Greenwood et al, 1997). Több, mint 100 olyan ásványról tudunk, amelyek lantanoidákat tartalmaznak, de ezek közül csak kettő, a monacit (La- Th- és Ln-foszfát keveréke) és a basztnezeit (MIIC_3O_7 , $\text{M}=\text{La}$ és Ln) alkalmas ipari kinyerésükre.

Tulajdonképpen a ritkaföldfémek szórt elemek, valamelyest egyenletesen oszlanak el a különböző kőzettípusokban, nagymértékű – és gazdasági szempontból is jelentős – dúsulásuk viszonylag ritka. Elsődleges magmás dúsulásuk összeférhetetlen viselkedésükből származik,

amelynek eredményeképpen a magma képződés, azaz parciális olvadás során a képződött magmában dúsulnak, a magma kristályosodása, vagyis frakcionált kristályosodás és differenciáció folyamán pedig a maradék olvadékban koncentrálnak.

2.3.1. táblázat: A ritkaföldfémek fő ércteleptípusainak összefoglalása (Abigail W. et al. 2010), (RFO – ritkaföldfém-oxid)

Teleptípus	Rövid leírás	Ismert telepek száma	Az érckészlet mérete és minősége	Legfontosabb példák
<i>Elsődleges telepek</i>				
Alkáli kőzetek	Ritkaföldfémek Zr-, Ti-, Nb-dús alkáli kőzetekkel társult telepek	122	Általában <100 millió tonna érc (Lovozero>1000 millió tonna), <5% RFO	Ilímaussaq (Grönland), Khibina és Lovozero (Oroszország), Thor Lake (Kanada), Weishan (Kína)
Karbonatitok	Karbonát dús alkáli kőzetekkel társult telepek	107	Tízezer tonnától több százmillió tonnáig, 0,1-10% RFO	Mountain Pass (USA), Bayan Obo, Weishan (Kína), Okorusu (Namíbia)
Vasoxid ritkaföldfém telepek	Réz-arany érctelepek, vasoxiddal, változatos megjelenéssel	4	pl.: Olympic Dam, 2 milliárd tonna 0,33%-os érc	Olympic Dam (Ausztrália), Pea Ridge (USA)
Egyéb telepek	Különböző eredetű kvarc, fluorit, polimetallikus telérek és pegmatitok	63	Általában < 1 millió tonna, de 50 millió tonna is lehet, változó minőség, az RFO tartalom akár 12% is lehet	Steenkampskraal (Dél-Afrika), Hoidas Lake (Kanada)
<i>Másodlagos telepek</i>				
Torlatok	Tengerparti vagy folyóvízi nehézasvány torlatok, és idősebb cementált torlatok (paleotorlatok)	355	10 milliótól több száz millió tonnáig, általában < 1% monacit tartalommal	Eneabba (Ausztrália), Bald Mountain (USA), Richards Bay (Dél-Afrika), Perak (Malajzia)
Laterites telepek	Ritkaföldfém telepek laterites mállás során képződött reziduális telepek	42	10 ezer tonnától, több 100 millió tonnáig, 0,1-10% RFO- tartalom	Mount Weld (Ausztrália), Araxá (Brazília), Kangankunde (Malawi)
Ionadszorpciós telepek	Ritkaföldfém dús, gránitok mállása során képződött agyagos telepek	>100	Kis telepek (<10 tonna) érc, 0,03-0,35% RFO - tartalommal	Longnan, Xunwu (Kína)

Magmás dúsulásuk egyrészt a dúsult köpenyforrás igen kisfokú olvadása révén képződött alkáli kőzetekben és karbonatitokban, illetve a gránitos testek kristályosodása során képződött pegmatitokban várható. További koncentrációadásuk hidrotermális, kontakt metamorf vagy mállási folyamatokhoz köthető. Különösen a laterites mállás, illetve az ellenálló nehéz ásványok felhalmozódása révén képződhetnek ritkaföldfémek műrevaló érctelepei. A fő ércteleptípusokat a 2.3.1.-es táblázatban foglaltam össze. Magyarország területén számottevő ritkaföldfém-dúsulás nem ismeretes. A legígéretesebb képződmény a bauxit, illetve a timföldgyártás melléktermékeként keletkező vörösiszap. Az előzetes vizsgálatok szerint (Dobosi et al. , 2011) a vörösiszapban a ritkaföldfémek a kontinentális kéreghez viszonyítva kb. hatszoros dúsulást mutatnak. Önmagában ez nem nevezhető jelentős mértékű dúsulásnak, azonban a Bayer-eljárás során a bauxitban található ritkaföldfémásványok jelentős részben feltárodnak, ritkaföldfém tartalmuk pedig főleg rétegszilikátokon adszorbeálódik, ahonnan gyenge ásványi savakkal kioldhatók. Az előzetes kísérletek szerint (Dobosi et al. , 2011) a ritkaföldfémek 60%-a mobilizálható a vörösiszaptól.

2.3.2. táblázat: A lantanoidák ionsugara (Lengyel B. et al.;1964):

Kation	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Ionsugár [nm]	0.122	0.110	0.109	0.108	0.109	0.112	0.102
Kation	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ionsugár [nm]	0.100	0.099	0.097	0.096	0.096	0.094	0.093

Munkám során a praeodímium-, neodímium-, és diszprózium lantanoida elemmel készítettem háromszor kationcserélt bentonitot. A lantanoida elemek fizikai sajátságáról láthatunk összefoglalóan adatokat a 2.3.3-as táblázatban. Figyelemmel kellett lennem fontosabb kémiai tulajdonságukra. Többek között arra, hogy az elemek oxidjai erősen bázikusak és oldhatatlanok vízben, ugyanakkor a vizet megkötik hidroxidok képződése közben. Savas oldatban ($\text{pH} < 5$) általában $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ akvakomplekként fordulnak elő. Az oldatokhoz ammóniát vagy lúgot adva víztartalmú hidroxidsapadék keletkezik.

A lantanoidaelemek kémiájának túlnyomó része a +3 oxidációs állapottal kapcsolatos. Vizes oldatokban egyértelműen a +3 oxidációs állapot az uralkodó. Ismertek Ln^{2+} - vegyületek

szilárd állapotban, de vízben nem stabilisak. Számos sójukat előállították, de Ln^{2+} -sók oxidációra nagyon érzékenyek, azokat még saját kristályvizük is oxidálja.

A +3 oxidációs állapot nagy stabilitása annak a következménye, hogy a növekvő iontöltés stabilizálja a különböző atompályákat, amin az elektronok egymás után eltávoznak egy semleges Ln-atomról. A különböző pályákon érvényesülő stabilizáló hatás sorrendje $4f > 5d > 6s$, ami egyúttal a pályáknak a zárt héjakon át a mag irányába hatolásának a sorrendje is. A lantanoidák ionmérete csökken a lantántól a lutécium felé haladva. Ez a lantanoida kontrakció azért jön létre, mivel a növekvő magtöltést a növekvő számú elektron töltése ugyan semlegesíti, de a 4f elektronok a sűrűségeloszlásuk térbeli irányítottasága miatt kevésbé árnyékolják le egymást és a többi elektront, ezért a magtöltés egy-egy egységgel növekedve az egész elektronfelhőre ható növekvő töltéstöbbletet hoz létre, aminek következtében egy adott ion töltésfelhője kicsit jobban összehúzódik, mint az előző ioné (2.3.2. táblázat).

A kisebb ionméret következtében a lantanoida-sók kevésbé ionosak, a kisebb ionos jelleg miatt a hidroxidjának a bázikussága is kisebb, a $\text{Ln}(\text{OH})_3$ bár kétségtelenül bázikus, de csak nehezen oldható fel forró, tömény NaOH-ban, ugyanakkor a kisebb méret miatt $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ -ionok hidrolízisre való hajlama nagyobb, és a hidrolízis megakadályozására egyre jobban növelni kell az oldatuk savasságát.

2.3.3. táblázat: Lantanoida elemek fizikai sajátságai (N. N. Greenwood et al; 1997)

Tulajdonság	Ce	Eu	Gd	Dy	Ho	Yb	La
Rendszám	58	63	64	66	67	70	57
Természetes izotópok száma	4	2	7	7	1	7	2
Külső elektronok konfigurációja	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Relatív atomtömeg	140,116	151,964	157,25	162,50	164,93032	173,04	138,9055
Fématomsugár N= 6 (pm)	181,8	208,4	180,4	178,1	176,2	193,3	187 (N=12)
Ionsugár N= 6 (pm)	102 (III)	94,7	93,8	91,2	90,1	86,8	103,2
$E^\circ(\text{M}4+/\text{M}3+)\text{V}$	1,72	-	-	5,4	-	-	-
$E^\circ(\text{M}3+/\text{M}2+)\text{V}$	-	-0,35	-	-2,5	-	-1,05	-
$E^\circ(\text{M}3+/\text{M})\text{V}$	-2,34	-1,99	-2,28	-2,29	-2,33	-2,22	-2,37

Olvadáspont(°C)	798	822	1313	1412	1474	819	920
Forráspont(°C)	3433	1429	3273	2567	2700	1196	3420
Olvadáshő(kJ*mol ⁻¹)	5,2±1,2	-	-	-	-	3,35	8,5
Párolgáshő(kJ*mol ⁻¹)	398	176	301	280	280	159	402
Atomizációs hő(kJ*mol ⁻¹)	419	178	398	291	301	152	423±6
Ionizációs energia(kJ*mol ⁻¹)	541	547	595	567	574	603	
	1047	1085	1172	1126	1139	1175	
	1940	2425	1999	2230	2221	2408	
Hidratációs hő(Ln3+)(kJ*mol ⁻¹)	3370	3547	3571	3637	3667	3739	
Sűrűség (25°C)(g*cm ⁻³)	6,770	5,234	7,900	8,550	8,795	6,965	6,17
Fajlagos ellenállás(25°C)(μohm*cm)	73	90	134	57	87	29	57-80

2.4. Cézium tulajdonságai

A cézium a periódusos rendszer 55. rendszámú kémiai eleme. Az I. főcsoportba, az alkálifémek közé tartozik. Közismert, hogy az alkálifémek a Föld felszínén nagyon reakcióképesek, ezért elemi állapotban a cézium sem található meg a természetben. Halogénnel szeret ionos sókat képezni. Vegyületekben a Na-ot és K-ot (hasonló tulajdonságú alkálifémek) helyettesíthetik. A földkéreg kb. 1-3 ppm céziumot tartalmaz, azonban meg kell jegyezzük, hogy e természetes mennyiséghez az antropogén forrásból eredő cézium is hozzátartozik. Felhalmozódása lítium és bor ásványokban figyelhető meg, igen csekély mennyiségben az előbb leírtakból következően kálium és nátrium vegyületek kísérője (pollucit:(Cs,Na)₂Al₂Si₄O₁₂ • n(H₂O), lepidolit: (Cs,K)Li₂Al(Si₄O₁₀)(F,OH)), rhodizite(K,Cs)Al₄Be₄(B,Be)₁₂O₂₈) (DANA, E. S.;1892).

Egy természetes stabil izotópja van - a ¹³³Cs -, un. tiszta elem. Mesterséges radioaktív izotópjai közül jelenleg mintegy 43 ismert. Ezek közül a ¹³⁴Cs-nak és a ¹³⁷Cs-nak olyan nagy a felezési ideje, ami elegendő ahhoz, hogy vándoroljon és felhalmozódjon az élőlényekben és

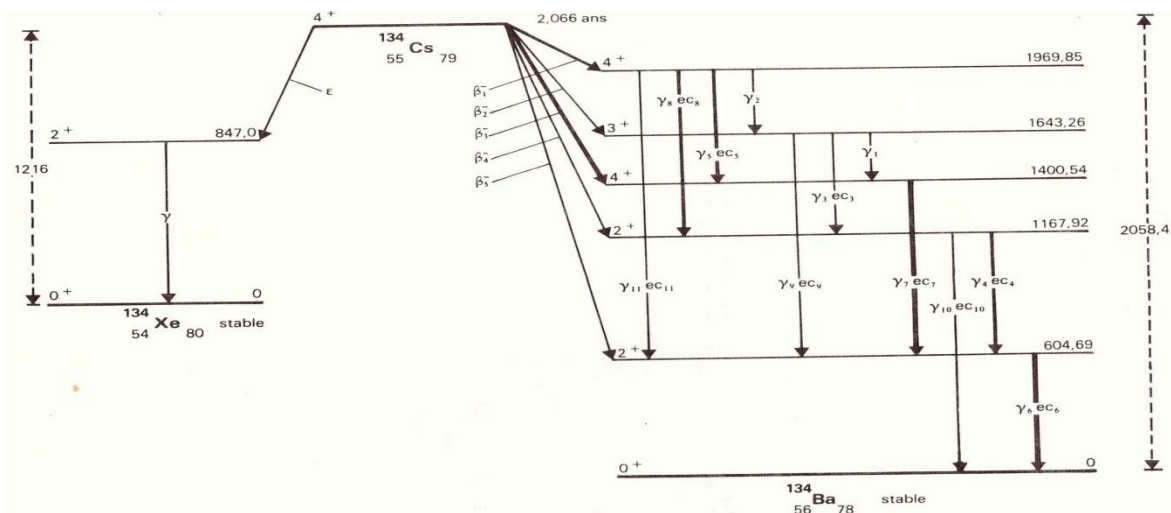
a talajban. A ^{134}Cs felezési ideje 2,066 év és nagyon kis koncentrációban lehet megtalálni (2.4.1. fejezet). A ^{137}Cs -ot viszont 30,15 év felezési ideje miatt ki lehet mutatni a talajokban, illetve az élő szervezetekben. Ez az izotóp β -bomlással metastabil ^{137}Ba -má bomlik, amelyet 2,5 perces felezési idő után követ a stabil ^{137}Ba (2.4.2. fejezet).

2.4.1. ^{134}Cs izotóp

Hasadási terméként is keletkezik és a stabil ^{133}Cs neutronbefogása révén is termelődik. Más, 134-es tömegszámú hasadási termék béta-bomlásával nem keletkezik ^{134}Cs , mivel a bomlási lánc a stabil ^{134}Xe -nél megszakad. Nukleáris fegyverekben sem jön létre, mivel a ^{133}Cs az elsődleges hasadási termékek béta-bomlása révén termelődik, jóval az atomrobbanás után.

A ^{133}Cs és ^{134}Cs a hasadási termékeknek együttvéve ~6,8%-át alkotja. A két nuklid aránya a folytonos neutronbesugárzás hatására változik. A ^{134}Cs neutronbefogást követően hosszú felezési idejű ^{135}Cs -á alakul.

A ^{134}Cs béta-bomló (β^-), közvetlenül ^{134}Ba -má alakul és 1,6 MeV energiájú gamma-sugárzást bocsát ki.

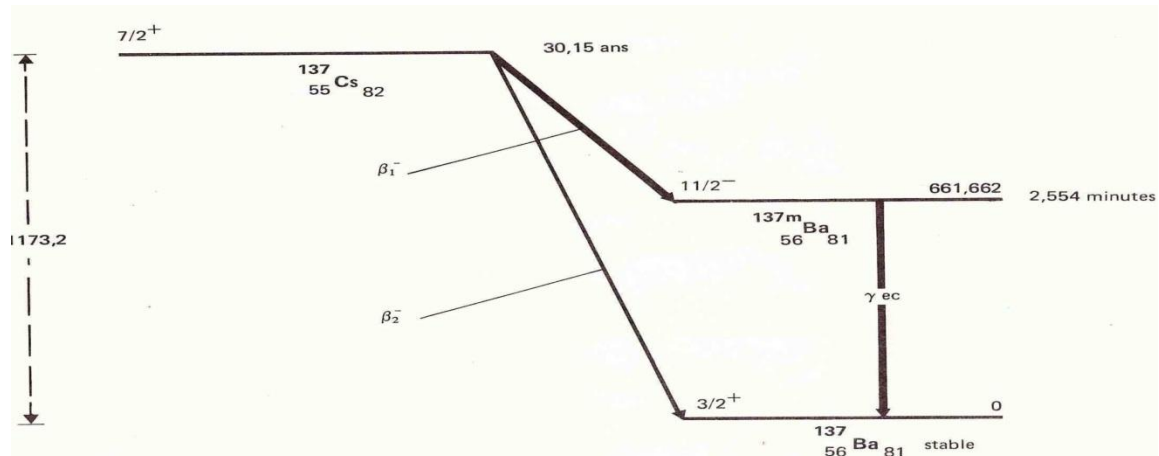


2.4.1. ábra: ^{134}Cs bomlási sémája (F. Lagoutine et al.; 1984)

2.4.2. ^{137}Cs izotóp

A ^{137}Cs az egyik legjelentősebb közepesen hosszú felezési idejű hasadási termék, a másik a ^{90}Sr . Ez a két izotóp adja néhány száz évig, a több évig pihentetett kimerült fűtőelem rudak maradék aktivitásának legnagyobb részét. A csernobili baleset után visszamaradt radioaktivitás legnagyobb része ezen izotópokból ered, és a fukusimai atomerőmű közelében

is főként ezek egészségi veszélye miatt dekontaminálják a talajt (Dennis N.; 2013). A ^{137}Cs erős gamma-sugárzó. Így csak nagyon kis mértékben fog be neutronokat, tehát ezzel a módszerrel tulajdonképpen nem lehet ártalmatlanítani, hanem hagyni kell lebomlani. A ^{137}Cs (tríciummal) alkalmazták hidrológiai vizsgálatokban a vízfolyások izotópos nyomjelzésére.



2.4.2. ábra: ^{137}Cs bomlási sémája (F. Lagoutine et al.; 1984)

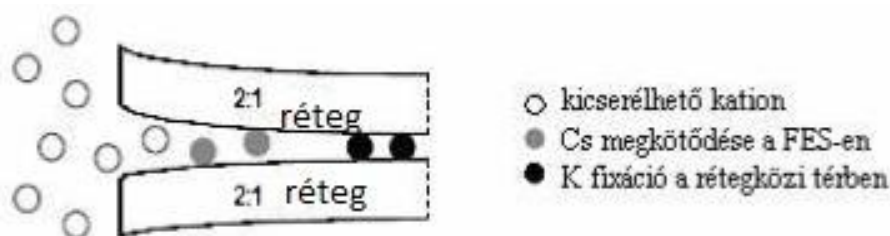
2.4.3. Cézium a talajban

A talajban lévő agyagásványok mennyisége és minősége fontos szerepet játszik a ^{137}Cs talajban való előfordulásában, mert hajlamos megkötni a céziumot. A talajban majdnem teljes egészében Cs^+ ion formájában van jelen, egyszeres pozitív töltése révén számos különböző kötési helyet betölthet (Kabai, É.; 2003):

1. vízdoldható forma (a növények felvételéhez hozzájárul),
2. cserélhető forma (főleg NH_4^+ ionokkal cserélődve a növények gyökerei fel tudják venni),
3. oxidálható szervesanyaghoz kötött (a növények csak akkor vehetik fel, ha oxidáció vagy biodegradáció történik és így deszorpció következik be),
4. savval oldható és maradék oldhatatlan anyag (a növények nehezen vagy egyáltalán nem vehetik fel, szorosan a talajhoz kötött).

E formák szerepe erősen különböző, Soldat és Harr (1971) kutatásai szerint a ^{137}Cs 25-65%-a vízdoldható, míg 20-40 %-a ioncserélhető formában van jelen a talajban. A talajokban a ^{137}Cs szorosan és tartósan kötődik az agyagásványokhoz. Még az agyagásványok nagyon kis mennyisége is elegendő a céziumfixációhoz, azonban kivételt képeznek a nagy szervesanyag tartalmú talajok, ahol hamar eltűnik a talaj felső részéből és gyorsan elérheti a talajvíz szintjét (Kanyár, B.;1999). Irodalmi adatok alapján (Larsson, M.; 2008) a humuszban gazdag

talajokban a gyökérzet nagy mennyiségben megköti a ^{137}Cs -ot. A ^{137}Cs a szerves kötőhelyekre adszorbeálódik, amint csökken a talajoldatban a koncentrációja, az előbb említett kötőhelyekről könnyen pótlódnak ionok az oldatba, azonban ez a kicserélődés nem tesz különbséget a K^+ és a Cs^+ között. Ennek következménye, hogy a céziummigráció-arány a szerves talajokban és a podzol talajokban (nagy kationcserélő képességű talajokban) a legnagyobb, mert az ionok között kompetíció lép fel. Ugyanakkor a növekvő agyagásvány tartalom megnöveli a ^{137}Cs szorpcióját a negatív töltésű kolloidok felületén (Larsson, M.; 2008). A cézium az agyagásványok felületén és az interlamináris helyeken is megkötődhet (2.4.1. ábra). A folyamatot erősen befolyásolja a pH és más ionok jelenléte. Savas pH esetén a Cs^+ fele 1 év alatt feloldódik, míg lúgos környezetben ehhez minimum 14 év szükséges. A savas talajfeltételek általában lassítják a szorpciót, úgy a szerves, mint a szervetlen talajban.



2.4.1. ábra. A cézium megkötődése (FES helyen) agyagásványokban (Eriksson J. et al.;2005)

FES: frayededge site. Az agyagásványok lamelláinak a felülete, ha nem sima („frayed=rojtos”) könnyen elősegíti a ^{137}Cs megkötődését és a rétegek közötti térbe való jutását.

2.5. Radioaktív nyomjelzés

Az izotópokat használhatjuk nyomjelzéses vizsgálatokban, amelyekre ugyanazok az általános alapkövetelmények vonatkoznak, mint a kémiai indikátorokra (Kónya J. et al; 2008).

Általános alapkövetelmények lesznek a következők: a radioaktív indikátor legyen pontosan mérhető, szelektív, érzékeny, homogénen oszoljon el a vizsgálni kívánt rendszerben. Az érzékenysége a radioaktív izotópoknak a bomlási sebességtől és az ebből mérhető aktivitástól függ. A homogén eloszlás követelményét még kiemelném, hiszen a radioaktív izotóp akkor oszolhat el egyenletesen a vizsgálni kívánt rendszerben, ha az izotópot a vizsgálandó vegyülettel azonos kémiai formába visszük be.

A nyomjelző izotóp általában kis koncentrációban van jelen és ebben az esetben beszélünk hordozómentes koncentrációról. A hordozómentes radioaktív izotóp definíciója a

következő; egy olyan készítmény/oldat, amelynél csak a radioaktív izotóp van jelen és nem hígítja nem radioaktív izotóp.

2.6. Ioncsere folyamatok egyensúlya

Az ioncsere folyamatok alatt a szilárd ioncserélő anyagok elektrolit oldatból pozitív, illetőleg negatív töltésű ionokat vesznek fel, és egyenlő töltésű, ekvivalens mennyiségű iont juttatnak az oldatba.

A kation kicserélődési folyamatok általános egyenlete két ion esetén:



ahol,

A és B: a cserereakcióban résztvevő ionok,

a és b: az A illetve B ion töltése,

a d és o: a szorbeált és oldott állapotot jelölik.

Az ioncsere egyensúlyra vezető folyamatok, melynek általános reakcióegyenlete alapján a termodinamikai egyensúlyi állandó (K_e), a következőképpen adható meg:

$$K_e = \frac{(\alpha_{A,ad})^b (\alpha_{B,o})^a}{(\alpha_{B,ad})^a (\alpha_{A,o})^b} \quad (5.)$$

ahol, α az egyes ionok aktivitása.

Az aktivitás szilárd felületen közvetlenül nem mérhető, így a K_e helyett az úgynevezett szelektivitási együtthatót (K_{szel}) használják, mely értéke a felületi koncentrációtól függ. A szelektivitási együttható a következőképpen fejezhető ki:

$$K_{szel} = \frac{K_A}{K_B} \quad (6.)$$

ahol,

K_A és K_B a két ion megkötődési energiáját jellemző paraméter. A szelektivitási együttható segítségével az egyensúlyi állandó a következő ioncsere izoterma-egyenletté alakítható át (Kónya J. et al; 1991):

$$\frac{c_A}{a_A} = \frac{m}{V} \cdot \frac{y_A}{x_A} = \frac{1}{\xi} \left(c_A + \frac{K_A}{K_B} \cdot C_B \right) = \frac{1}{\xi} (c_A + KcB) \quad (7.)$$

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 illetve a szilárd fázisban,

ξ : az aktív helyek száma [mol g^{-1}]

K_{CB} : a megkötődés energiájára jellemző izoterma-paraméter (mol dm^{-3}) (minél kisebb a K értéke, annál nagyobb energiájú a megkötődés).

Háromértékű ionok egyértékű ionokra való cseréje esetén az egyenletet az alábbiak szerint módosítjuk:

(8.)

—————(9.)

—————(10.)

— - - ————— (11.)

Ez az izoterma egyenlet (11.) lehetőséget ad arra, hogy meghatározzuk a felület aktív helyeinek számát (ξ), valamint a K paramétereket, mely az egyes ionok szorpciós erősségére engednek következtetni. c_1 : a vizsgált cézium egyensúlyi koncentrációja (mol/dm^3), a_1 : a

cézium cserélt montmorillonit felületi koncentrációja (mol/g), c_2 a ritkaföldfém koncentrációja az egyensúlyi koncentrációban (mol/dm³), a_2 a ritkaföldfém felületi koncentrációja a montmorilloniton (mol/g).

2.7. Röntgenfluoreszcencia analízis

A röntgenfluoreszcencia analízis (XRF), más néven röntgenemissziós analízis (REA) olyan analitikai technika, amivel meg tudjuk adni a RFF³⁺-ionok koncentrációját a kalcium(II)-bentoniton. A módszer független az elemek kémiai állapotától, illetve a kémiai kötésektől.

Előnye, hogy roncsolásmentes anyagvizsgálatot tesz lehetővé, azaz a minta a vizsgálat után változatlan formában áll rendelkezésre. A mintáimat pasztilla formában készítettem elő, vegyszerek hozzáadása nélkül, a módszer azonban alkalmas a szilárd anyagok, porok vagy folyadék mérésére.

2.7.1 Röntgenfluoreszcencia elemzés elve

A belső elektronpályán lévő elektronok gerjesztése történhet elektronokkal, vagy elektromágneses hullámmal. Ha az anyagot érő sugárzás energiája nagyobb, mint a sugárzást szenvedő elektron kötési energiája, akkor az elektromágneses sugárzás hatására elektron lép ki. Ezt a jelenséget nevezzük fotoeffektusnak. A kilépő elektron helyén egy betöltetlen nívó marad, azaz az atom gerjesztett állapotban lesz. A gerjesztett állapot kétféle módon szűnhet meg:

A röntgenfluoreszcencia esetén az atom karakterisztikus fotont bocsát ki és a kvantumátmenet során a kérdéses atomra jellemző energiájú elektromágneses sugárzás keletkezik.

Ha a felszabaduló energiát valamely, szintén magasabb nívón lévő elektron veszi át, akkor egy sugárzásmentes átmenet során Auger-elektron keletkezik, ami az elektronhéjat jól meghatározott, karakterisztikus energiával elhagyja (R.Teritian et al.;1982).

A röntgenfluoreszcencia elemzés során az előbbi jelenséget alkalmaztam. A mintát képző elemek minőségére, a röntgengerjesztés után kibocsátott jellegzetes röntgensugárzás energiája vagy hullámhossza alapján, a mennyiségére, pedig intenzitása alapján következtethetünk.

2.7.2. Mátrixhatás röntgenfluoreszcencia elemzés alkalmával

A vizsgálandó elem karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitása és a koncentráció közötti kapcsolat többé-kevésbé eltér a lineáristól. Háromféle kalibrációs görbét kaphatunk

attól függően, hogy milyen a meghatározandó elem és a mintában szereplő egyéb elem (mátrix) egymáshoz viszonyított tömegabszorpciós koefficiense.

A mátrixot pozitív abszorbensnek nevezzük, ha a gerjesztő és karakterisztikus röntgensugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense nagyobb, mint a vizsgálandó elem ugyanezen sugárzásokhoz kapcsolódó tömegabszorpciós koefficiense. Ebben az esetben az adott elem intenzitása kisebb lesz, mint a linearitásból fakadó intenzitás.

Negatív abszorpció esetén a mátrix abszorpciós koefficiense kisebb, mint a tiszta analizálandó elemé, ezért a vonalintenzitás nagyobb lesz, mint a lineáris alapján várt.

Valamely elemre a mátrixhatás vastag minták és nagy koncentrációban jelenlévő mátrixkomponensek esetén tekintélyes. Fellép amellet az ún. belső gerjesztési effektus, amikor is a vizsgált vonalat a mintában fellelhető, a vizsgált elemnél nagyobb rendszámú elemek karakterisztikus sugárzása is gerjeszti az elsődleges gerjesztő forráson kívül, és ez a mért vonal intenzitásának növekedéséhez irányít (R.Teritian et al.;1982).

2.7.3. Mennyiségi kiértékelés külső standard módszert alkalmazva

A külső standard módszer lényege, hogy az intenzitást a koncentráció függvényében (kalibrációs görbe) standardok segítségével határozzuk meg és az ismeretlen mintában található koncentrációt, a kalibrációs görbéről olvassuk le. A kalibrációs görbe rendszerint nem lineáris, ez esetben több pont szükséges a meghatározásához. E módszert olyan minták esetén lehet használni, amelyek összetétele nem változik jelentősen, a minta és a standard összetétele és fizikai formája, ill. tulajdonságai a lehető legjobban hasonlítanak egymásra (R.Teritian et al.;1982).

3. Kísérleti rész

A kísérleteket háromszor kationcserélt háromértékű bentonitokon (Pr-, Nd-, Dy-bentonitok) végeztem ^{137}Cs -ionnal. A mérést gammára szcintillációs mérőfejjel mértem. Ezért tekintsük át a következő alcímekben a felhasznált anyagokat (3.1.) és a kísérlet menetét (3.2.).

3.1. Felhasznált anyagok

3.1.1. Istenmezei kalcium(II)- bentonit

A kalcium(II)-bentonit Istenmezejéről származik. Istenmezeje a Mátrától északra kerül el, a halmirolitos telepek csoportjába sorolható. A halmirolitos vagy másképpen hidrolitos telepek

alatt a tengerbe vagy édesvízbe hullott ásványi vulkáni por átalakulási termékeit értjük (Végh S., 1967). Ezt a bentonitot eddig a felsőoligocén korúnak sorolták, de szóban van az is hogy esetleg az alsómiocén korú is lehet. A bentonit riolittufa hidrodiaenetikus elbomlása útján keletkezett, majd áthalmozódott. A telep kiterjedését a tektonika határozza meg.

A bentonittelep világosszürke, vékonyréteges, csillámos márga, továbbá meszes kötőanyagú csillámos homokkő kemény gumókkal, kőcipókkal.

Az istenmezei bentonit egyedüli ásványa a montmorilonit viszont krisztobalit ismerhető még fel benne.

Az istenmezei bentonitot három minőségtípusra oszthatjuk:

- a) derítőföld bentonit
- b) öntödei bentonit
- c) duzzadó bentonit (Varjú Gy., 1966).

A forrás bentonit összetétele: $(\text{Si}_{7.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Al}_{2.6}\text{Fe(III)}_{0.7}\text{Fe(II)}_{0.1}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ca}_{0.45}$, amelyet az Országos Érc- és Ásványbánya Vállalat egri Központi Laboratóriumában állapítottak meg röntgendiffrakciós, etilén-glikol-adszorpciós és termoanalitikai vizsgálatok alapján. Eredményül azt kapták, hogy 96%-ban tartalmaz montmorillonitot.

A MÁFI (Magyar Állami Földtudományi Intézet)-ben is meg lett mérve a bentonit ugyanazokkal a módszerekkel, amit az egri laborban is alkalmaztak. A mérés eredményeként azt kapták, hogy a montmorillonit-tartalma 90%. Egyéb alkotók: 5% kalcit, 3% kaolinit, 1% amorf szilikát, nyomokban kvarc.

Az amorf fázis szilikát szemcsékből áll, mely nem kristályos. A légszáraz minta bázistávolsága (d_{001}) 1.533 nm. Kicserélhető kationként kalciumionokat tartalmaz, amely jó egyezést mutat a bázislaptávolság kétértékű ionok esetén jellemző értékével.

A kation-cserélő- kapacitása a kétértékű kalciumionra nézve 52mmol/100 g, ezt ammónium-acetátos módszerrel határozták meg (Richards L. A.; 1957). BET-módszert alkalmaztak a belső fajlagos felületet megállapításához, amire 93.5 m²/g-ot kaptak. Teljes fajlagos felülete: 660 m²/g (M.Nagy N. et al; 2007).

3.1.2. Ritkaföldfém(III)-perklorát oldatok

Az oldatokat a Johnson, Matthey & Co. által gyártott analitikai tisztaságú lantanoida-oxidokból készítettem a következőképpen: a lantanoida-oxidokat Scharlan gyártmányú

analitikai tisztaságú tömény sósavban oldottam fel, majd 80°-os vízfürdőn szárazra párlás után újra feloldottam desztillált vízben. Az így képződött ritkaföldfém(III)-klorid oldatokhoz Reanal gyártmányú analitikai tisztaságú telített ammónium-karbonát oldatot adtam részletekben. Az oldatból a lantanoida-hidroxid csapadékot a 0,45 µm pórusméretű Sartorius típusú cellulóz-nitrát membránszűrőn szűrtem. A csapadékot szobahőmérsékleten való kiszáradása után 0,3 mol/dm³ koncentrációjú perklórsav-oldattal oldottam fel. Az elkészített lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációja a 3.1.2. táblázatban láthatók amelyeket komplexometriás titrálással (Sajó I.; 1962) határoztam meg. Ellenőrzését röntgenemissziós analízissel végeztem (2.7. fejezet).

3.1.2. táblázat: Ritkaföldfém pH-i és kiindulási koncentrációjuk[mol/dm³]

RFF ⁺³	pH(kiindulási)	pH(bentoniton)	kiindulási koncentrációi[mol/dm ³]
Pr	5,4	6,9	3,41E-02
Nd	5,4	7,0	6,26E-02
Dy	3,9	5,6	6,71E-02

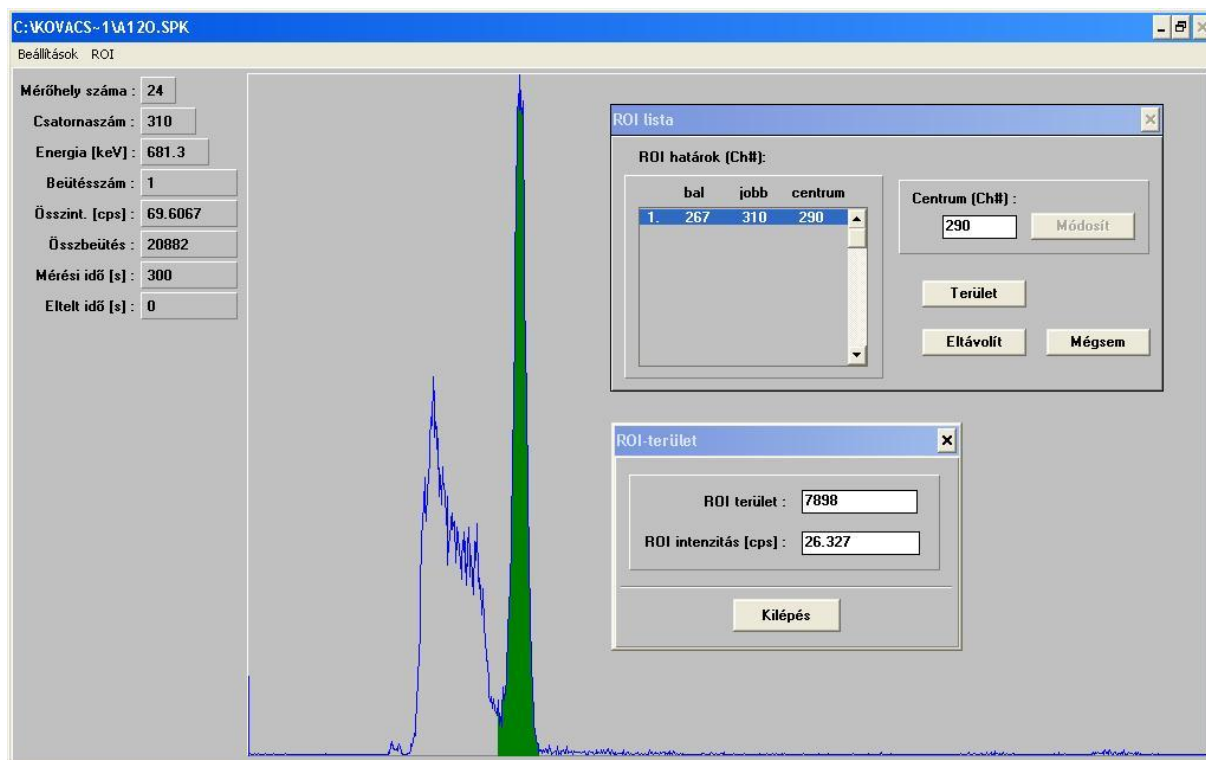
3.1.3. Ritkaföldfém(III)-bentonitok előállítása, jellemzése

Analitikai pontossággal kimért (4-4 g) kalcium-bentonitot három centrifugacsőbe helyeztem. Ezekre vittem fel a három különböző ritkaföldfém(III)-perklorát oldatot. A leghígabb koncentrációjú oldatból ((Pr(ClO)₄)₃) automata pipettával 10 cm³-t mértem rá a bentonitra. A töményebb oldatokra arányosan kevesebbet tettem, de mindegyiket kiegészítettem 20 cm³-re desztillált vízzel. Így valamennyi oldat koncentrációja ~1*10⁻³ mol/dm³ lett. Ezután 5 órán keresztül rázattam csavaros/dugós edényben. Majd a bentonitot szűrtem 0,45 µm pórusméretű cellulóz-nitrát szűrőlapon. A szűrőlapon fennlévő bentonitot levegőn súlyállandóságig szárítottam, majd elporítottam achátmozsárban és újra rámértem a megfelelő mennyiségű lantanoida(III)-perklorátot. Ezt a műveleti sort még kétszer ismételt meg.

3.1.4. Inaktív CsCl oldat

Bemértem 16,828 g szilárd CsCl-ot (Merck, alt.), mérőlombikban 100 cm³ törzsoldatot készítettem belőle desztillált vízzel. A kiindulási törzsoldat koncentrációja a bemérésből számítva: 0,99 mol/dm³ lett. A törzsoldatból lépcsőzetes hígítással 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶, 10⁻⁷ mol/dm³ koncentrációjú oldat sorozatot készítettem.

Az CsCl oldatot a méréseimhez hordozómentes $^{137}\text{CsCl}$ oldattal jeleztem, úgy, hogy egy kísérletben ~ 1 kBq aktivitás került felhasználásra. A ^{137}Cs 661,5 keV-os gamma vonalán mértem a minták aktivitását. A vizsgált szuszpenzióban a cézium(I)-ion megoszlása az oldat és a szilárd fázis között a radioaktív nyomjelzés alapelvei alapján megfelel a radiocézium megoszlásának a szilárd és az oldatfázis között (2.5. fejezet), így a szilárd és az oldatfázis aktivitásának arányából kiszámítható a szilárd felületre került és az oldat fázisban maradt cézium mennyisége.



3.1.4.ábra: ^{137}Cs spektruma

3.2. Kísérleti eljárások

3.2.1. Kroecker-izoterma

Kísérleteimnél a Kroecker-izotermát kizárólag abból a célból használtam, hogy meghatározzam az optimális oldattömeg arányát (Konrad D., 1991). A Cs megoszlásának meghatározásához a szorpció során 80% körüli megkötődést kell elérni. Ebből a célból azonos oldat térfogat mellett vizsgáltam a szorbens tömeg növelésének hatását a megkötődés arányára.

A következő képen végeztem el: 10, 20, 50, 100, 150, 200 mg ritkaföldfém-bentonitot mértem ki, amire $19,5\text{ cm}^3$ desztillált vizet tettem, így rázattam 60 percig. Utána hozzáadtam $0,5\text{ cm}^3$ ^{137}Cs (hordozómentes) oldat. Ezt így rázattam további 2 órán keresztül 25°C -on. Ezt

követte a vákuumszűrés kolloid szűrőlapon. A szűrlet pH-ját mértem, 6-7 közötti volt mind a három ritkaföldfém-bentonit esetében. A szilárd és a folyadék fázist is talliummal aktivált NaI szcintillációs kristállyal felszerelt sokcsatornás gamma-spektrométerrel mértem.

Megkaptam, hogy a tömeg függvényében mennyi % a megkötés, ezután kiválasztottam a szorpcióhoz szükséges tömeget.

3.2.2. Szorpció izoterma

A hordozómentes Cs-koncentrációt annál a koncentrációnál (10^{-7} mol/dm³) kezdtem, ahol a megkötődés 80-85 % között van. Innen növeltem fokozatosan a Cs-ion koncentrációját, - inaktív Cs-ét az aktív Cs mindig ugyanannyi volt (0,5 cm³). Az összterfogat mindig 20 cm³, értelemszerűen a víz aránya a hozzáadott Cs-oldat térfogatával csökkent. A szorpció izoterma felvételének a menete ugyanaz, mint a 3.2.1. fejezetben ismertetett Kroeker-izotermáé. A kísérleteket olyan Cs-koncentrációnál (10^{-3} mol/dm³) fejeztem be, ahol a megkötött Cs hányada kb. 15-20 %-ra csökkent. Minden alkalommal mértem a folyadékfázis pH-ját, ami 6-7 között volt.

4. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

4.1. Kroeker izoterma felvétele

A 3.2.1. alfejezetben ismertetett kísérlet szerint jártam el, a szorpcióhoz szükséges bentonit tömegéhez való Kroeker-izoterma felvételénél.

Az 4.1. táblázatból jól kiolvasható, hogy 50 mg ritkaföldfém-bentonitot alkalmazva értem el a kívánt 80% körüli cserét, tehát a szorpció izotermák elkészítéséhez ezt a tömeget alkalmaztam. Sikeresen megvalósítható a Kroeker-izotermával való szorbens tömeg kiválasztása.

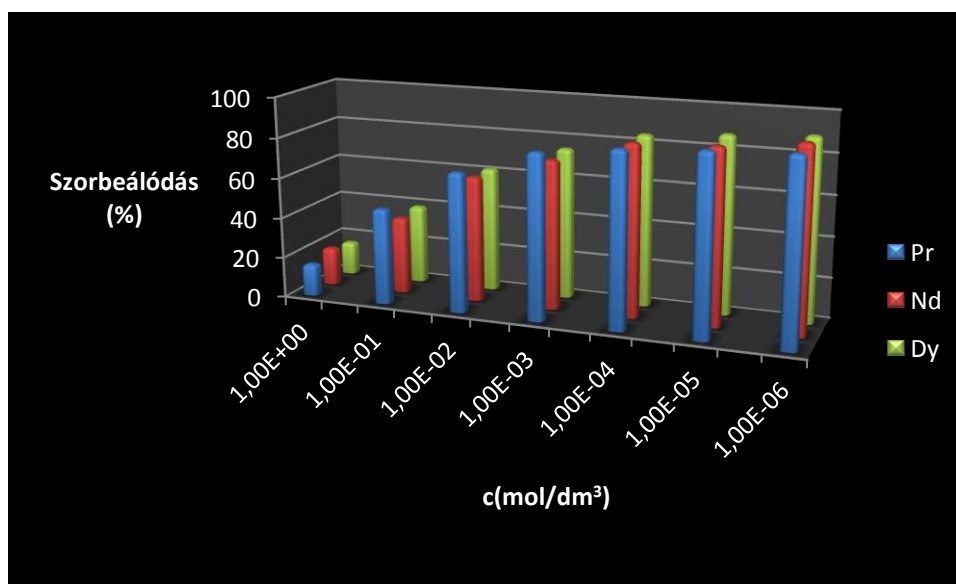
4.1. táblázat: Kroeker-izoterma, a szorpcióhoz megfelelő bentonit tömegek kiválasztása

Elnevezés	I(cps)	csere%
Dy20mgo	15,35	70,7±3
Dy50mgo	10,75	85,0±3
Nd20mgo	15,31	69,3±3
Nd50mgo	9,873	82,7±3
Pr20mgo	15,973	68,6±3
Pr50mgo	8,263	85,7±3

4.2. Szorpciós izotermák felvétele

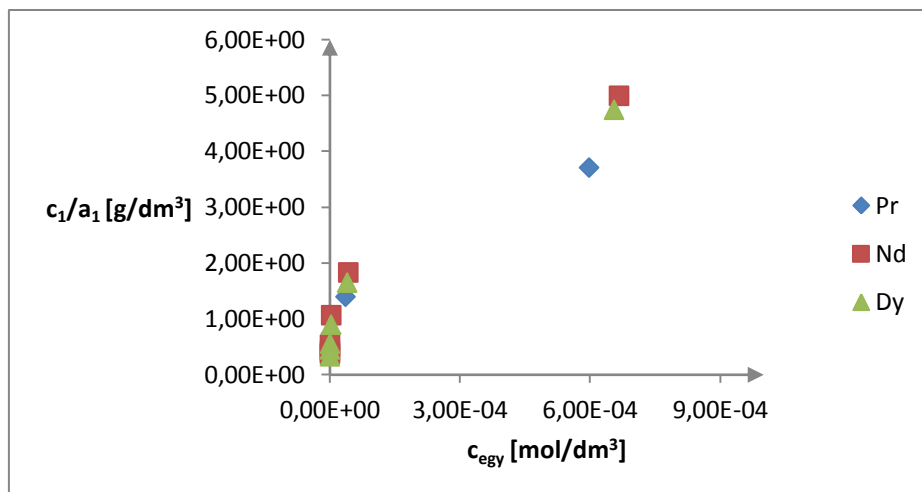
A 3.2.2. alfejezetben leírtak alapján eljárva a következő eredményt kaptam:

A prazeodínium-, neodínium-, diszprózium-bentonit esetében is, ahogyan azt a 4.2.1. ábrán látható ~80%-os szorbeálódást mutat a diagram. Tehát az elvárt 80%-os szorbeálódás sikeresen megvalósult. Ez az érték az, amit el kell minimum érni ahhoz, hogy a Cs megoszlását meghatározhassam.



4.2.1. ábra: A ^{137}Cs szorbeálódásának eredménye

A 4.2.2. ábrán láthatjuk a szorpciós izotermákat, amelyről leolvasható, hogy a koncentráció csökkenésével, növekszik a cézium-ion mennyisége. Vagyis megtörténik a háromértékű ionok cseréje egyértékű ionokra. Ezért a ritkaföldfém- bentonit megfelel annak a követelménynek, hogy szorpciós tulajdonságával képes akadályozni a cézium mozgását és ennek megfelelően mérnöki gátként alkalmazható.



4.2.2. ábra: Felületi koncentráció az egyensúlyi koncentráció függvényében

5. Összefoglalás

Munkám során háromszor kationcserélt praeodímium-, neodímium-, és diszprózium-bentonitokat állítottam elő. A csere mértéke 60-80%-ra tehető, ami nem igazolja a liotróp sor szerint várt értéket. Ennek oka lehet a rétegekőzi térben lévő ritkaföldfém(III)-ionok elektrosztatikus taszítása. A negatív rétegtöltés és az imént említett ritkaföldfém(III)-ionok elektrosztatikus taszítása határozza meg a maximális kationcserét. Megállapítható, hogy a ritkaföldfémekkel módosított bentonit agyagkőzet felhasználható további vizsgálatokra, például katalízisre.

Majd ezután következett a Kroeker-izoterma felvétele, ami ahhoz kellett, hogy meghatározzam, mennyi szilárd fázist kell felhasználnom, hogy a megfelelő szorpciós izotermákat felvehessem. 50 mg mennyiségű ritkaföldfém-bentonit mutatott 10^{-7} mol/dm³-nél ~80% szorpciót, továbbá 10^{-1} mol/dm³ volt az a nagy koncentráció, ahol a szorpció 15-20%-ra csökkent. Ez a kísérleti folyamat megfelelt arra, hogy megállapíthassam a megfelelő szorbens mennyiséget.

Ezek után 25°C-on szorpciós izotermát vettem fel a Kroeker-izoterma menetéhez hasonlóan. A standard hőmérsékleten (25°C) való kísérlet egy jó kiinduló pont, mert így lehet a későbbiekben mihez viszonyítani, de ez önmagában nem elég ahhoz, hogy komoly következtetések vonjunk le. Ami viszont biztos, hogy a várthoz mérten azt az eredményt kaptam, hogy a szorpció mind a három ritkaföldfém esetében ~80%-os szorbeálódást mutat, ezzel igazolva azt, hogy a ritkaföldfém-ionok cézium-ionokra cserélődnek ki.

Ez a dolgozat egy nagyobb munkából való kiragadott rész, így ehhez egyéb vizsgálatok tartoznak. Többek között további szorpciós és diffúziós kísérletek, melyek rávilágítanak az agyag-izotóp kapcsolatára ezen keresztül a radioaktív hulladékok megfelelő tárolására.

Tehát a ritkaföldfémekkel módosított bentonit is alkalmas a radioaktív hulladékoknak a környezettől való elhatárolására. Ezek alapján megfelel földtani-, ill. mérnöki gát alapanyagának. Továbbá Magyarországon ismét előtérbe került a vörösiszabból való ritkaföldfém kinyerése, így ez a munka is hasznos a technológia kialakításához, hiszen a ritkaföldfém-agyag kölcsönhatását is figyelemmel kísérem.

6. Summary

In this work praseodymium-, neodymium- and dysprosium-bentonit was prepared by three consecutive ion exchange. The ion-exchange has the range of 60-80%, which is not justified by the expected values postulated by the lyotropic series. This may be due to electrostatic repulsion of rare earth(III)-ions in the interlayer space. The layer charge which is negative and the above statement that I just mentiond, these combined for determine the maximum cation-exchange. Which we can use for further studies, for example for catalysis.

In which Kroecker isotherm was used to determine how much solide phase must to be consume for sorptions. The result showed that 80% sorption in 10^{-7} mol/dm³ solution, and 10^{-1} mol/dm³ was quite big concentration in which it is suppose to be in order to get low sorption where it was 15-20%. This experimental process is good enough to determine the appropriate amount of sorbent.

Being that sorption of isotherm was taken place at the standard temperature (25°C) as well as Kroecker isotherm in which the standard temperature was found as an appropriate which it is some sort of correlate temperature that can be used for any other isotherm sorption. This spite the sorption of single isotherm cannot give us stong conclusion about its real nature I have got to some informations and ideas that I have shared. The sorption of isotherm was 80% however it is not far from expected result in which the mentoined result was the same for all the rear earth bentonite. Althought the rear earth ions were changed to cesium-ions during the procedure.

This study is just a small piece of a large work which has more research. For example other aspect of sorptions and migrations, both gives informations from the relationship of isotop-clay, through this work we can see how to store radioactive junk.

Hence, rare earth-benonite is suitable for keeping distance between radioactive junk and the enviroment. So this is perfect to use like basic material in geological- and engineering barrier. On the other hand rare earth elements (REEs) come to the fore again in Hungary. Because there are red caly which countains REEs, and scientist try to find the best technology which helps to salvage REEs from the red clay. My work is also helpful for finding the best technology after all I have been doing some monitoring between REEs and clay too.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek Prof. Dr. M. Nagy Noémi egyetemi tanárnak kutatásaim során nyújtott körültekintő irányításáért, türelméért, hasznos észrevételeiért. Dr. Kónya József professzor úrnak segítségéért és értékes tanácsaiért.

Köszönettel tartozok Nemes Zoltán tudományos segédmunkatársnak a gyakorlati munkában adott tanácsaiért, továbbá Gombosné Németh Éva vegyész technikusnak a kísérleteim során nyújtott segítségéért.

Végezetül, de nem utolsó sorban a háttérben izguló és biztató családomnak is hálával tartozok.

8. Irodalomjegyzék

Atterbeg, A. 1905. Die rationale Klassifikation der Sande und Kiesl. Chemiker Zeitung 29: 195-198.

D. G. Strawn & D. L. Sparks (1999): J. Coll. Interface. Science. 216 kötet 257-269 o.

DANA, E. S. (1892): System of mineralogy, 6 ed.

Dennis Normile (1 March 2013) : "Cooling a Hot Zone," Science, 339 pp. 1028-1029.

Dobosi Gábor – Polgári M. – Jordán Gy. – Fügedi U. – Bartha A. – Horváth P. – Sipos P. (2011): Előzetes felmérés Magyarország ritkaföldfém-potenciál kutatásához. Kutatási jelentés, kézirat. MBFH Adattár, Ad.2439.

Eriksson, J. és Simonsson, M. (2005): Wiklanders Marklara Student literatur, Lund, pp. 67

F. Lagoutine, N. Coursol, J. Legrand (1984) : Table de radionucléides, Commissariat á l'énergie atomique, Bureau National de Météorologie Laboratoire, De Météorologie des Rayonnements Ionisants, volume 1-3.

Filep Gy. (1988) : Talajkémia, Akadémiai Kiadó Bp.

Filep Gy., Hargitai I. (1976): Kationcserélődés folyamatok kiértékelése talaj-oldat rendszerekben, Agrokémia és talajtan 25. 231-252..

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

Kanyár, B. (1999): A tápláléklánc szennyeződése radioaktív anyaggal, Fizikai Szemle, 1999/6 241o

Konrad D. (1991): Ion Exchanger, Walter de Gruyter and Co. , Berlin and New York; p.: 11.

Kónya J., M. Nagy N. (1991) Agrokémia és talajtan 40.47.

Kónya J., M. Nagy N. (2002) : Talaj és környezet 89. o.

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

Lagaly, G. & Ziesmer S. (2003) :Colloid Chemistry of Clayminerals: the coagulation of montmorillonite dispersion. – Advances in colloid and interface science 100-102, 105-128.

Larsson, M. (2008): The influence of soil properties on the transfer of ¹³⁷Cs from soil to plant

Lengyel B., Proszt J., Szarvas P. (1964): Általános és szervetlen kémia, Tankönyv Kiadó Bp.

N. M. Nagy¹, M. Földvári², P. Kovács-Pálffy², J. Kónya¹, (2007) Preparation and structure of rare earth element (REE) bentonites Proceedings of Euroclay

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997): Chemistry of the Elements 2ed. III. kötet 1685-1713 o.

N. N. Greenwood and A. Earnshaw(1997): Chemistry of the Elements 2ed. III. kötet 1692. o. 30.2. ábra.

Nemecz E. (1973): Agyagásványok, Akadémiai Kiadó, Bp.

R.Teritian, F.Claissé (1982): Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Part1 Chapter 1, 3-4o. Heyden&Son Ltd.

R.Teritian, F.Claissé (1982): Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Part2 Chapter 4-5, Pages 51-83. Heyden&Son Ltd.

R.Teritian, F.Claissé (1982): Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Part3 Chapter 8, Pages 118-120. Heyden&Son Ltd.

Richards L A: (1957) Diagnosis and improvement of saline and alkaline. US dept. agr. handbook Vol. 60

Sajó I. (1962): komplexometria, 134., 166-167. o.

Soldat, J. K., Harr, R. D. (1971) : Digital computer code for estimat in regional radiological effects from the nuclear power industry

Szakáll S. (2011) : Ásvány- és Kőzettan alapjai, Miskolci Egyetem Földtudományi kar, I. kötet.

Van Olphen, H. (1977) : An introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd edition. New York: Wiley and Sons.

Varjú Gy. (1966): Ásvány telepeinek földtana; Műszaki könyvkiadó, Bp.; 240-241. o.

Varjú Gy. (1966): Ásvány telepeinek földtana; Műszaki könyvkiadó, Bp.; 247-250. o.

Végh S. (1967): Nemércek földtana, Tankönyv kiadó, Bp., 143-144.o.

Walters Abigail, Lusty Paul (2010): Rare Earth Elements. British Geological Survey, Natural Environmental Research Council, Commodity Profiles, Keyworth, Nottingham
www.mineralsuk.com

I. Függelék

Célkitűzés

Kutatási munkám céljául tűztük ki a háromértékű prazeodínium-, neodímium-, diszprózium- háromszor ioncserélt bentonitok előállítását. Majd ezt követően 25°C-on ^{137}Cs -ionnal szorpciós izotermák felvételét.

Tudományos módszerek és azok jelentősége a kutatásban

A célkitűzés értelmében munkám két nagyobb feladatra osztható.

Első feladatként a ritkaföldfém (Pr-, Nd-, Dy-) benonitok előállításán volt a hangsúly. Istenmezei kalcium-bentonitból és ritkaföldfém-perklorát oldatokból indultam ki. Ekvivalens mennyiségben mértem rá az adott mennyiségű kalcium-bentonitra a ritkaföldfém-perklorát oldatokból. Csavaros-dugós edénybe helyezve az elegyeket öt órán keresztül rázató asztalra tettem. Szűrést követően még kétszer megismételtem ugyanezt a folyamatot. A felülúszókat komplexometriás titrálással mértem Ca^{2+} - és RFF^{3+} -ionokra. Megállapítva és meghatározva a csere mértékét.

Második feladat részét a, és b, részre osztva a következőket csináltam:

a.: Kroeker-izotermát készítettem, ami a szorbeált mennyiséget a szorbens és a megkötött anyag arányának függvényében vizsgálja. Tehát a Kroeker-izoterma segítségével meghatároztam, hogy mennyi bentonitot kell felhasználnom a szorpciós izoterma felvételéhez.

b.: Felvettem a szorpciós izotermákat, amelyet hasonló módon végeztem el, mint a Kroeker-izoterma felvételét. Mivel a ^{137}Cs leányeleme a ^{137}Ba erős gammasugárzó, ezért a mérést talliummal aktivált NaI szcintillációs kristállyal felszerelt sokcsatornás gamma-spektrométerrel végeztem. Így figyelve a ^{137}Cs szorbeálódását ritkaföldfém-benonitokon.


Kovács Eszter Mária

Szerző


Prof. Dr. M. Nagy Noémi, Prof. Dr. Kónya József

Témavezetők

Debrecen, 2015. január 2.

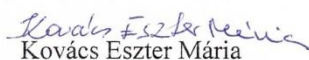
II. Függelék

Diplomamunka és a TDK dolgozat közötti különbségek

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) földalatti lerakókba kerülnek. A tárolók természetes földtani és mérnöki gátjaiban egyaránt fontos szerepe van a bentonit agyagközeteknek, melyek záró réteget képeznek a hulladék és a környezet között. Újra előtérbe került Magyarországon a ritkaföldfém kinyerése a vörösiszapból. Így a ritkaföldfém-agyag kölcsönhatás is fontos szerepet játszik a technológia kialakításában.

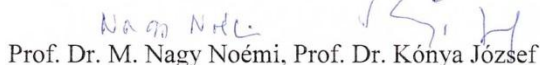
A diplomadolgozatom témája/címe *A ritkaföldfém-bentonitok előállítását követő szerkezet vizsgálat.* Témavezetőm *Prof. Dr. M. Nagy Noémi*. Kutatásom során a cél az, hogy laboratóriumi körülmények között háromértékű háromszor kation cserélt montmorillonitok előállítása lantán, cérium, praezodímium, neodímium, európium, gadolínium, terbium, diszpróziium, holmium, erbium, túlium, itterbium és lutécium –oldatok alkalmazásával. Ezután a RFF(III)-ionok megkötődését komplexometriás módszerrel, röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával, továbbá a montmorillonit bázislaptávolságát röntgendiffrakcióval határozzuk meg. A RFF(III)-ionok elhelyezkedését és szerkezetét szeretném a Fizikai Intézetben SEM/TEM mikroszkópokkal vizsgálni, amennyiben erre lehetőség van. Továbbá szorpciós és migrációs kísérletek lesznek segítségünkre az izotóp-agyag kapcsolatának tanulmányozása során.

TDK dolgozatomban a ^{137}Cs -ionnal felvett szorpciós vizsgálatokat és annak eredményét kívánom bemutatni a praezodínium-, neodímium- és diszpróziium-bentonitokon. Címe a *Cézium(I)-ion szorpciójának vizsgálata ritkaföldfém-bentonitokon.* A témát vezetik: *Prof. Dr. M. Nagy Noémi és Prof. Dr. Kónya József.*


Kovács Eszter Mária

Szerző

Debrecen, 2015. január 2.


Prof. Dr. M. Nagy Noémi, Prof. Dr. Kónya József

Témavezetők