

## AZ OTKA T 49525 SZ. PÁLYÁZAT SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉSE

A témavezető tervezettnél korábbi nyugdíjaztatása miatt kérte a pályázat (*Környezetszennyező anyagok talajbani mozgásának és megkötődésének elektrokémiai és radionyomjelzéses modellezése, 2005-2007, 6.000 eFt, 1 fő résztvevő*) Kutatási Támogatási Szerződésének felbontását 2006. december 31.-ével. A Szerződés felbontásához az OTKA Műszaki- és Természettudományi Kollégiuma hozzájárult.

Ennek megfelelően a témavezető csak az **időarányos teljesítésről**, a 2006. december 31.-éig kitűzött feladatok elvégzéséről tud beszámolni.

A Részletes kutatási tervben, ill. a Kutatás Munkatervében rögzített és az Elvégzendő feladatok részben, ill. a kutatási program éves bontású részletes ismertetésénél leírtakat (1-7 pontok) maradéktalanul sikerült teljesíteni. (A 2005. évi eredményekről az elmúlt évi Részjelentésben számoltunk be.)

### Vagyis:

1. Az USA-ból kapott (Loyola University, Chicago, IL, Prof. Alanah Fitch) különböző töltésű (SWy-1, STx-1), valamint különböző porozitású hidrophil agyagásványok (kuzmicei és mádi természetes és aktivált bentonitok és a belőlük készített Na-, Ca-, és H-montmorillonitok) hidrofóbizálását végeztük el alifás és aromás kvaterner ammónium-vegyületekkel (metil-, decil-, hexadecil-, oktadecil- és fenil-benzil-trimetil-ammónium) – valamennyien kationos tenzidek, – és Gemini típusú (p.fenil—dimetil-bis-oktadecil-dimetil-ammónium) tenziddel, továbbá szintén kationos alkil-piridinium vegyületekkel (hexadecil-piridinium-klorid, ill. -bromid).

2. A különböző humusztartalmú agyagásványokat (ún. agyag-humusz-komplexeket) Aldrich-, ill. Serva-gyártmányú Na-humát felhasználásával készítettük. (Az előbbi molekulatömeg tartománya: 2.000-500.000 és megfelel a humuszban gazdag talajok humuszanyagának, míg az utóbbi molekulatömeg tartománya: 600-1000.)

Az agyagásványok a már az előző pontban ismertetett hidrophil és különböző mértékben hidrophilizált montmorillonitok, ill. a megfelelő bentonitok voltak. (Ez utóbbiak a valóságost jobban megközelítő komplex modell-rendszerek.) Mivel az agyagásványoknak a humuszanyagokkal alkotott komplexei fontos szerepet játszanak a talaj kolloidális rendszerének kialakításában, - amelyek viszont alapvető fontosságúak a talajszerkezet kialakításában és a különböző oldott anyagok (tápanyagok, de pl. szerves szennyezők is) talajbani mozgásában, ill. megkötődésében -, ezért a különböző humusztartalmú agyagásványokkal modelleztük a humuszban gazdag, ill. szegény talajokat. Egyensúlyi (24 órás) mérésekkel sikerült a megfelelő humusztartalmú komplexeket előállítani.

Az **elektrokémiai mérésekkel** kapcsolatban az agyagásvány-módosított elektródokat különböző humuszkoncentrációjú oldatokban történő áztatással készítettük, az oldatok koncentrációja  $0,01 \text{ g/dm}^3$  és  $30 \text{ g/dm}^3$  között változott.

Vizsgáltuk a NaCl-tartalom hatását is, mivel ez a réteges agyagásvány duzzadását is és a humusz-molekulák aggregációját is befolyásolja. Ez utóbbival kapcsolatban a humuszoldatok **felületi feszültségét** is mértük, ill. az oldatok redukált **viszkozitását** is vizsgáltuk. A kritikus aggregációs koncentrációt  $10 \text{ g/dm}^3$ -nél találtuk az Aldrich-típusú humusz esetén és jelentősebb elektrolithatást nem észleltünk. A viszkozitási adatok pedig a polielektrolit jellegét támasztották alá, a görbe ereszkedő és emelkedő szakasza a molekulaalak változását mutatja (lineáris, flexibilis  $\rightarrow$  összegombolyodott, merev). Az elektrolit a gombolyodott szferokolloid képződését eredményezi. Az aggregációnak is és az alakváltozásnak is jelentős szerepe van az agyag és a humusz között kialakuló kölcsönhatásban.

A **sugárabszorpciós** mérések során a vizsgálandó bentonitokat és a humuszanyagokat adott mennyiségű bidesztillált vízzel kevertük össze és homogenizálás után az elkészített keveréket egy alkalmasan kialakított alumínium gyűrű mintatartóba helyeztük.

3. A már az előző pontban ismertetett módszerekkel különböző talajmodell-mintákat készítettünk, variálva az agyagásvány-, vagy a humusztartalmat, ill. a nedvességtartalmat. Kísérleteink kiterjedtek a **Debreceni Hulladéklerakó Telep** altalajából vett talajminták vizsgálatára is. A méréseket természetesen a telep létesítése előtti próbafúrások mintáival végeztük, s a vizsgálatok főképpen a Telep alatt mesterségesen kialakított agyagos szigetelő rétegre szorítkoztak. A rétegből 1-5 mm vastag szeleteket vágunk ki. A minták víztartalma 6,6-8,9 % közötti volt. A **fúrásminták** durva kőzetliszt és homok; agyagos kőzetliszt; homokos agyag; agyagos homok, ill. humuszos agyagréteg voltak. A depó alatti mélyebb rétegekből is vettünk fúrásmintákat, amelyeket hasonló víztartalomra állítottunk be, mint amilyenek a natív mintákéi voltak (8 %), ill. valamennyi minta 40 %-os víztartalmú, pépes állapotú változatát is elkészítettük. Valamennyi előállított minta esetén a vízzáró-, ill. vízáteresztő rétegek átjárhatóságának későbbi megállapítása (l. 7.pont) volt a cél.

4. A 2.pontban ismertetett mintákkal elektrokémiai, **ciklikus voltammetriás** módszerrel végeztünk duzzadáskinetikai vizsgálatokat. Megállapítottuk, hogy az agyagásvány módosított elektródokkal az agyag-humusz komplexek is jól tanulmányozhatók. E a módszer lehetővé teszi a filmek felületén az áztatási, duzzadási folyamat során képződő agyag-humusz komplexek átjárhatóságának vizsgálatát, modellezve a humuszos talaj kialakulásának körülményeit is. Megállapítottuk, hogy a duzzadási és a hidratációs folyamatok határozzák meg a komplexekben is a „makro” és „mikro” diffúziós folyamatok sebességét (résekben, repedésekben, ill. a kapillárisokban), amelyek a humuszkoncentrációtól függően növekedhetnek (agyagásvány rétegek fellazítása), ill. csökkenhetnek (a rétegek csatornáinak lezárása, eltömítése).

$$\bar{k} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \rightarrow 0.6 \text{ s}^{-1}, \text{ ill. } \bar{k} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

A jelenség a kritikus aggregációs koncentráció alatti, ill. feletti humuszoldatokkal készített filmekre jellemző.

Mivel a talajkolloidok sokféle egyéb ásványi részecskét, ezek között **nanorészecskéket** is tartalmaznak, vizsgálatainkat kibővítettük a diszperziós nanokolloidokkal készített ún. **kolloidokkal módosított elektródok** területére.

Agyagásvány-CdS, ill. PbS kompozitokat tanulmányoztunk ciklikus voltammetriás elektrokémiai és száloptikás **fotometriai** vizsgálati módszerekkel. Ez utóbbival a nanorészecskéket is tartalmazó filmek duzzadási-zsugorodási folyamatait is tanulmányoztuk.

A nanorészecskéken kívül humuszanyagokat is tartalmazó filmek ciklikus voltammetriás elővizsgálati eredményei biztatóak, s modellezik bizonyos környezetszennyező anyagok talajbani **spontán** lebomlási folyamatait. (Ezekre a vizsgálatokra ez évben került volna sor.)

Ugyancsak érdekes eredményeket hozott a hidrofóbizált agyagásványok esetén az agyagásvány-kationos tenzidek közötti kölcsönhatás elektrokémiai vizsgálati eredményeinek és az azonos összetételű Pickering-típusú **emulziók stabilitási** eredményeinek egybevetése. Kiderült, hogy a hidrofóbizálás növekedésével csökkenő filimpermeabilitás, a párhuzamosan elkészített w/o típusú emulziók stabilitásának növekedésével járt. Ily módon **független** elektrokémiai **módszerrel**, indirekt módon adatokat kaphatunk az agyagásványokkal stabilizált emulziók állandóságára.

5. Egy másik elektrokémiai vizsgálati módszerrel a **hidrodinamikai voltammetriával** módosított forgó korongelektróddal is szerezhethetünk információkat az átjárhatóságra, ill. a porozitásra. Ezekkel a vizsgálatokkal meghatározható a  $D_p$ -permeációsebesség. Megállapítottuk, hogy a hidrofóbizálásnak jelentős átjárhatóságot csökkentő hatása van, a filmek tömörebb szerkezetűek lesznek. A legkisebb átjárhatóság a piridinium kationos tenzidekkel kapott filmeknél jelentkezett. Ez arra utalt, hogy a nagyobb „fejcsoportú” aromás tenzid tömörebb szerkezetet alakít ki, mint az alifások. Az átjárhatóság csökkentése aromás és alifás funkciós csoportú tenzidek keverékével is lehetséges. Az ilyen hidrofóbizált agyagásványok akár az aromás, akár az alifás karakterű szerves anyagok, **környezetszennyezők** áthatolását lassítják.

6. A heterociklusos környezetszennyező anyagok transzportját, ill. bentonitokon és montmorillonitokon történő megkötődését modelleztük fenotiazin (metilénkék, tionin) és fenazin (neutrálvörös) típusú **kationos festékek** segítségével. Megállapítottuk, hogy a humuszanyagok aggregációjához hasonlóan, a festékmolekulák oldatbeli aggregációja jelentős szerepet játszik az agyag-festék kompozit kialakulása során. A nem aggregált, egyedi molekulák ugyanis képesek behatolni a rétegek közötti térbe, az aggregátumok viszont nem, sőt ezek is póruseltömítő hatásúak. Az aggregációs folyamatot részletesen két független módszerrel, spektrofotometrián és elektrokémiai (CV, RDE) úton is tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy az aggregáció, a különböző típusú festékek esetén bekövetkezik, s a különböző módszerekkel meghatározott CAC-értékek jó közelítéssel megegyeztek. Kimutattuk a különböző festékek metakromációját is. A festék megkötődési vizsgálatok szintén lehetőséget adtak a CAC(M) meghatározására.

Festék	Fotometria	Szorpció	Elektrokémia
metilénkék	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
tiozin	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
neutrálvörös	$3 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Mivel a környezetszennyező anyagok a természetben főképpen a csapadékvízben oldódva mozognak a talajban, nagy valószínűséggel dezaggregált, egyedi molekulák

formájában és így viszonylag gyorsan haladnak. A tömör szerkezetű vízzáró rétegek, agyagos talajok, mozgásukat csak lassítani képesek.

7. A különféle talajokban az ionok és molekulák mozgásának vizsgálata sugárszorpciós módszerrel, direkt módon is lehetséges **radioaktív izotópok** felhasználásával. A 3. pontban ismertetett „karakterisztikus” talajmintákat és a regionális hulladéktárolóknál vett mintákat tanulmányoztuk. Ez a módszer lehetőséget biztosít az agyagásvány és humuszanyagok összekeverésével nagyobb humát-tartalmú és viszonylag nagy folyadéktartalmú pasztaszerű, ill. pépes rétegek vizsgálatára (ez módosított elektródok alkalmazásával nem lehetséges). Így módon ezek a minták a nagy humusz-tartalmú talajokat modellezhetik.  $^{137}\text{Cs}^+$  felhasználásával tanulmányoztuk a transzportfolyamatokat (a jelzett szerves molekulák, környezetszennyezők vizsgálatát ez évre terveztük volna), Ca-, Na-, és H-bentonitban. Megállapítottuk, hogy a transzport elsősorban a bentonitokon történő megkötődéstől függ, azonos víztartalom esetén (max. 50%). A minták porozitásának hatása másodlagos. Mivel a megkötődést a szerves anyagok jelentősen befolyásolják (beépülés, ill. beburkolás), a humusz-komplexek esetén a bekövetkező szerkezetváltozás és a szorpciós tulajdonságok együttesen határozzák meg a  $\text{Cs}^+$ -ionok diffúzióját. A folyamat jellemző paraméterei ( $D_{1,\text{eff}}$  a makropórusok;  $D_{2,\text{eff}}$  a mikropórusok diffúziós együtthatói):

Közeg	$10^{12} \cdot D_{1,\text{eff}} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$10^{14} \cdot D_{2,\text{eff}} \text{ (m}^2/\text{s)}$
Na-fulvát (40% $\text{H}_2\text{O}$ )	18	90
Na-humát (40% $\text{H}_2\text{O}$ )	32	79
H-bentonit	6	24
Na-bentonit	3	30
Ca-bentonit	7	27
$\text{H}_2\text{O}$	$D_{\text{eff}} = 1-5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	
Zselatin (2%), $\text{H}_2\text{O}$ (98%)	$D_{\text{eff}} = 1-9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	

A kis molekulatömegű Serva típusú humuszanyag csak nagy koncentrációban eredményez gyorsabb transzportot a nagy molekulatömegű Aldrich humuszanyaghoz képest.

A hulladéktároló alatti mintáknál (40%  $\text{H}_2\text{O}$ ) a következő eredményeket kaptuk (+10%):

Fúrás minta jelzése	Jelleg	$10^{14} \cdot D_{1,\text{eff}} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$10^{14} \cdot D_{2,\text{eff}} \text{ (m}^2/\text{s)}$
A1	Szervesanyag tartalmú durva kőzetliszt+homok	115	49
A2	Agyagos kőzetliszt	39	28
HA3	Homokos agyag	90	36
HA4	Agyagos homok	102	33
A5	Középső humuszos réteg	199	28

Megállapítottuk, hogy a depó **alatt** lévő talaj és **mélyebb rétegek** áteresztő képessége nagyon változatos, van olyan réteg, amely záróréteg, de olyan is van, amely nem szigetel. Viszont a mélyebb rétegek áteresztő képességéhez viszonyítva a Telep alatt mesterségesen kialakított kb. 60 cm vastagságú agyagos szigetelő réteg valóban olyan, hogy benne az ionos ( $\text{Cs}^+$ ) szennyező anyagok diffúziója lassú. Környezetvédelmi szempontból a Debreceni Hulladéklerakó Telep belátható ideig biztonságosnak tekinthető.