

A Mn és a Cd kémiai formái Ca-bentonit, Ca-kaolinit/ $Mn(ClO_4)_2$ és Ca-bentonit/ $Cd(ClO_4)_2$, $CdCl_2$ rendszerekben

HARGITAINÉ TÓTH ÁGNES

Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Kémia Tanszék, Nyíregyháza

A nehézfémek a kőzetek mállása és az ahhoz társuló talajképző folyamatok miatt kis koncentrációban mindig is jelen voltak a talajokban. Ehhez az elsősorban anyakőzettől függő természetes háttér-koncentrációhoz a növények és az állatok alkalmazkodtak. Napjainkban az emberi tevékenység következtében a nehézfémek mennyisége megnövekedett a talajban. A szennyezettség mértékének további fokozódását el kell kerülni. Ebből a célból első lépésként fel kell deríteni a szennyeződési forrásokat, második lépésként meg kell ismerni a nehézfémek és talajok közötti kölcsönhatásokat (előfordulási formák, jellegzetes kötődési mechanizmusok), harmadik lépésként pedig vizsgálni kell a nehézfémek globális mozgását az ökoszférában, a táplálékláncban.

A legfontosabb szennyeződési forrásokat már ismerjük (bányászat, kohászat, fémek megmunkálása, galvanizálás, légköri ülepedés, szennyvíz, ipari hulladék, műtrágya, növényvédő szer stb.), viszont sok fehér folt van a nehézfém - talaj kölcsönhatásra és az ökoszférában történő mozgásra vonatkozó ismereteink területén. Tudásunk gyarapodása azért is fontos, mert a szennyezettségi állapot kialakulása szinte pillanatszerű gyorsasággal történik, a nehézfémek eltávoztása a talajból mint önként végbemenő folyamat viszont hosszú évtizedek, évszázadok, esetleg évezredek alatt játszódik le. Ezt a folyamatot a felezési idővel lehet jellemezni. Például, a cinkszennyezettség felének eltávoztása 70-610, a kadmiumé 13-1100, a réz 310-1500, az ólomé 740-5900 évre tehető.

A szennyezettség várható környezeti hatásának megítélése szempontjából a növények számára felvehető nehézfém-tartalom az egyik legfontosabb ismertetőjegy. Ennek elsődleges oka éppen a nehézfémek kötődési mechanizmusainak, előfordulási formáinak, az oldékonysági viszonyait meghatározó folyamatoknak a végtelen sokszínűségében keresendő. Míg az összes nehézfém-tartalom meghatározása ma már viszonylag egyszerű feladat, addig a felvehető nehézfém-tartalom megítélése sok vitára ad alkalmat. Ugyanis azok a kémiai formák lépnek be a biológiai ciklusba, melyek eleve az oldat fázisban vannak, vagy könnyen mobilizálódnak.

A folyamatokat jobban megismerhetjük, ha a nehézfémek különböző kémiai formáinak fázisok közötti megoszlását nem magán a bonyolult összetételű talajon tanulmányozzuk, hanem a benne előforduló agyagásványok valamelyikén végezzük megfigyeléseinket.

Abból a célból, hogy megismerjük a nehézfémek egyes kémiai formáinak viselkedését a talajban, valamint az oldhatóságukat befolyásoló tényezőket, a következő kölcsönhatásokat tanulmányoztuk a 2.865 és 14.162 OTKA téma keretében, modell kísérletek segítségével:

a) A Mn határfelületi folyamatait Ca-bentonit/ $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ és Ca-kaolinit/ $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ rendszerben.

b) Cd határfelületi folyamatait Ca-bentoniton Cl^- , illetve ClO_4^- ionok jelenlétében.

Kísérleti rész

A kísérletekhez kalcium-bentonitot (Istenmezeje), kalcium-kaolinitot (Zettlitz, Németország) használtunk. A kalcium-bentonit és a kalcium-kaolinit egyvegyértékű ionra vonatkozó kationcserélő kapacitása 98,4, illetve $0,9 \cdot 10^{-5}$ me/100 g volt.

A természetben előforduló anyagokat Ca-formára hoztuk CaCl_2 oldattal. Az oldat Ca^{2+} -ion-tartalmát az agyagásványból alkoholos mosással távolítottuk el.

A mangán határfelületi reakciója Ca-bentoniton. - A Mn határfelületi reakcióját radioindikációs módszerrel vizsgáltuk ^{45}Ca -bentonit/ $^{54}\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ rendszerben. A szilárd:folyékony fázis aránya 1:400 volt, a kezdeti koncentráció $1 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ között változott (HARGITAI-TÓTH, 1991).

A mangán határfelületi reakciója Ca-kaoliniton. - A Mn határfelületi reakcióját Ca-kaolinit/ $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ rendszerben AAS módszerrel vizsgáltuk. A szilárd:folyékony fázis aránya 1:40 volt, a kezdeti koncentráció $5 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ között változott. A kaoliniton megkötődött mangánt 0,1 mol/dm³ HClO_4 -val, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -tal és $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -tal deszorbeáltattuk.

A Cd határfelületi reakciója Cl^- vagy ClO_4^- anionokat tartalmazó oldatból Ca-bentoniton. - A Cd határfelületi reakcióját AAS módszerrel vizsgáltuk Ca-bentonit/ CdCl_2 illetve Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ rendszerben. A szilárd:folyékony fázis aránya 1:400 volt, a kezdeti koncentráció $1 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ között változott (HARGITAI-TÓTH & MÉSZÁROS-KATONA, 1993).

Kísérleti eredmények

A Mn határfelületi folyamatait Ca-bentonit/Mn(ClO₄)₂ és Ca-kaolinit/Mn(ClO₄)₂ rendszerben

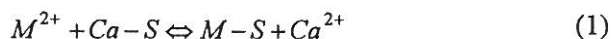
Bár az ásványok szerkezete, összetétele jóval egyszerűbb, mint a talajoké, ezek felületén is lejátszódhatnak az ioncsere mellett más folyamatok. Ennek az oka, hogy különböző típusú aktív helyeket tartalmaznak.

Az 1. ábrán a Ca-bentonit, illetve Ca-kaolinit jelenlétében szorbeálódott mangán mennyiségét ábrázoltuk az egyensúlyi koncentráció függvényében. A két agyagásvány között jelentős különbség tapasztalható. A Ca-bentoniton megkötődött mangán mennyisége megközelítőleg tízszer nagyobb, mint a kaoliniton.

A bentonit a talajokban is előforduló montmorillonit-tartalmú ásvány. A montmorillonit a 2:1 típusú, táguló rétegrácsos agyagásványok közé tartozik, nagy a fajlagos felülete (500-600 m²/g). A jelentős mértékű izomorf szubsztitúció miatt 90-95 %-ban állandó negatív felületi töltésekkel rendelkezik, kationcserélő kapacitása magas. Az éleken viszont, bár kis felületi koncentrációban, disszociálható felületi hidroxilcsoportok is találhatóak. A kationok az összekapcsolódó rétegek külső felületén, a rétegek közötti térben és az éleken helyezkednek el.

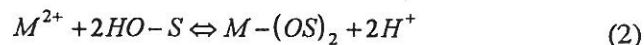
Ezzel szemben a kaolinit 1:1 típusú, nem táguló rétegrácsos agyagásvány. A kationcserélő kapacitása a jelentéktelen mértékű izomorf szubsztitúció miatt kicsi, bár a kationok megkötésére alkalmas negatív töltésű helyek a kaolinit élein jelen vannak a -SiOH és az -AlOH csoportok deprotonizációja miatt. Fajlagos felülete kicsi (10-20 m²/g). A kationok csak a külső felületeken és az éleken helyezkednek el.

A nehézfémek megkötődhetnek a felület negatív töltésű helyein, és ekkor az ionok ekvivalenciáján alapuló kationcsere-reakció játszódik le:

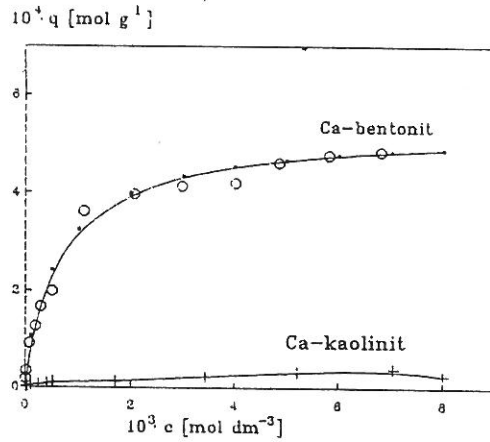


ahol S a felületet jelenti.

A nehézfémek nagy szelektivitással megkötődhetnek az agyagásványok élein található felületi hidroxilcsoportokon is, miközben felületi komplexek keletkeznek:

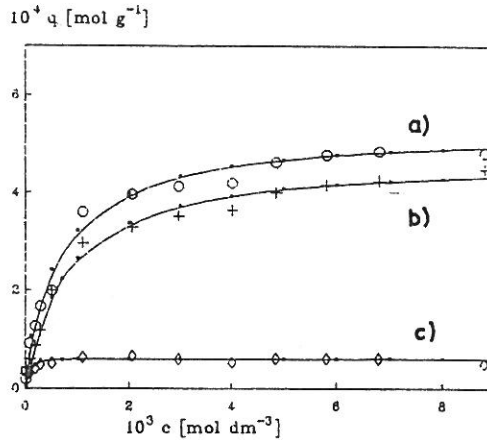


A 2. ábrán a Ca-bentonit határfelületére került mangán teljes, az ioncsere reakcióban megkötődött, valamint a "nemioncserélt" szorbeált mangán mennyiségét ábrázoltuk az egyensúlyi oldatkoncentráció függvényében. A teljes megkötődött mangán mennyiségét a kezdeti és az egyensúlyi koncentrációk kü-



1. ábra

A szorbeálódott mangán mennyisége ($10^4 \cdot q$, mol/g), mint az egyensúlyi koncentráció ($10^3 \cdot c$, mol/dm³) függvénye



2. ábra

A kalcium-bentonit határfelületére került mangán teljes (a), az ioncsere-reakcióban megkötődött (b), valamint a "nemioncserélt" szorbeált mangán mennyisége (c) az egyensúlyi koncentráció függvényében

lönbségből számítottuk ki. A nehézfémek megkötődésére jellemző a "nemioncserélt" szorbeált mennyiség, ami az oldatból a határfelületre belépő fémion (M^{2+}) mennyisége és az előzőleg homoionos (pl. Ca-formájú) szorbens (pl. agyagásvány) felületéről oldatba lépő kation mennyisége közötti különbség.

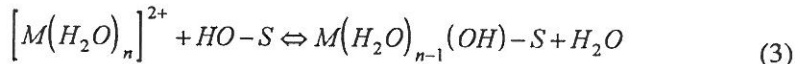
Ebben az esetben a kalciumion az ionok ekvivalenciáján alapuló kationcsere "indikátor" ionjának tekinthető.

A 2. ábra alapján megállapítható, hogy az oldatba lépő kalcium mennyisége kisebb, mint a szorbeálódott mangán teljes mennyisége, tehát ioncserén kívül más folyamatok is lejátszódtak. A különbség megadja a "nemioncserélt" szorbeált mangán mennyiségét, ami $6 \cdot 10^{-5}$ mol/g, és ez 12 %-a a kétvegyértékű kationra vonatkoztatott szorpciós kapacitásnak.

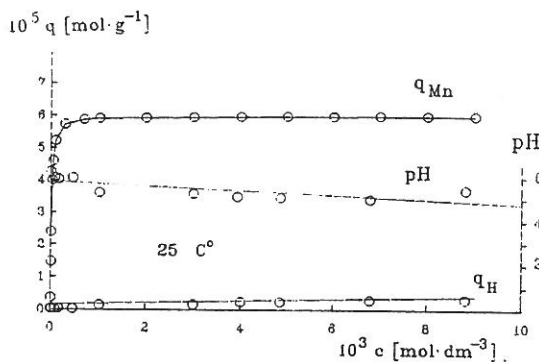
Megvizsgáltuk a továbbiakban, hogy a "nemioncserélt" szorbeált mangán megkötődhet-e a (2) egyenlettel jellemzett reakció révén. Ebben az esetben ugyanis az oldat pH-jának csökkenéséből ki lehet számítani a felületi hidroxilcsoportokból kilépő hidrogénionok mennyiségét (q_H). Ha ez ekvivalens a "nemioncserélt" szorbeált mangán mennyiségével, akkor a megkötődés a (2) egyenlettel jellemzett felületi komplexképződéssel magyarázható.

A 3. ábrán a "nemioncserélt" szorbeált mangán (q_{Mn}), az egyensúlyi oldatok pH-ja és a q_H érték látható. A q_H mennyiségét az oldat kiindulási és egyensúlyi pH értékének megfelelő hidrogénion-koncentrációk különbségéből számítottuk ki. Látható, hogy q_H mennyisége megközelítőleg csak q_{Mn} 5 %-a, tehát a 3. ábra alapján nem bizonyítható a (2) egyenlettel jellemzett mechanizmus.

A felületi komplexek kialakulása azonban végbemehet protonok felszabadulása nélkül is, a felületi hidroxilcsoportok és a nehézfémion akvakomplexében lévő vízmolekulák közötti ligandumcsere reakció révén:



Ha a Ca-montmorillonit belső felülete $560 \text{ m}^2/\text{g}$ (FILEP, 1988), és ezen $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$ Mn^{2+} -kation kötődik meg, akkor a kétértékű kationra vonatkoz-

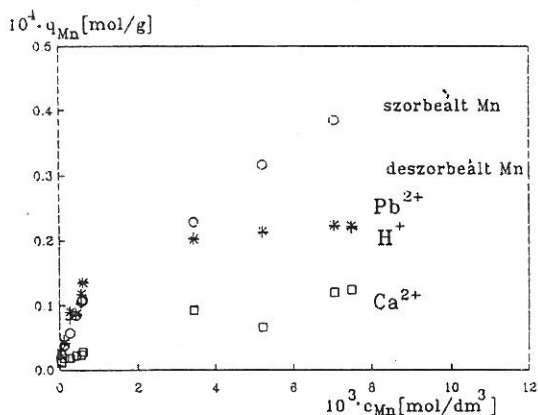


3. ábra

A "nemioncserélt" szorbeált mangán mennyisége (q_{Mn}), az egyensúlyi oldatok pH értéke, valamint a felületről kilépő hidrogénionok (q_H) mennyisége az egyensúlyi oldatkonzentráció függvényében

tatott helysűrűség 0,52 hely/nm². INSKEEP & BAHAM (1983) szerint a montmorillonit élfelülete 8 m²/g és ezen a helysűrűség 3 hely/nm². Ha feltételezzük, hogy az éleken egy Mn²⁺-ion egy aktív helyet foglal el, akkor az éleken lévő aktív helyek az összes aktív hely 8 %-át teszik ki. Mivel jelen esetben a "nem-ioncserélt" szorbeált mangán 12 %-át teszi ki az összes aktív hely számának, a (3) egyenlet szerinti értelmezés jobban magyarázza a mechanizmust.

Az agyagásványok felületén ugyanakkor előfordulhatnak vékony, vas- és alumínium-hidroxidpolimerekből álló fedőrétegek, melyek az éleken lévő felületi hidroxilcsoportokhoz hasonlóan viselkednek, és így ezek is megnövelhetik a "nemioncserélt" szorbeált mangán mennyiségét.



4. ábra

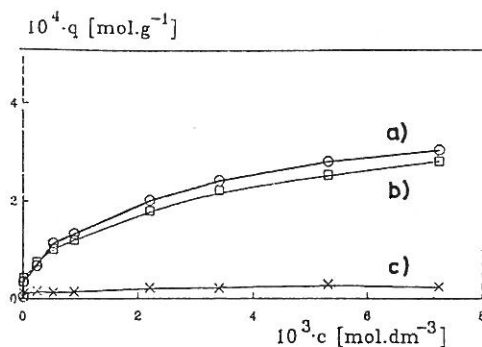
A Ca-kaoliniton szorbeált mangán és annak $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, HClO_4 , illetve $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ oldat hatására deszorbeált mennyisége az egyensúlyi koncentráció függvényében

A 4. ábrán a Ca-kaoliniton szorbeált mangán mennyiségét tüntettük fel az egyensúlyi oldatkoncentráció függvényében. A megkötődött mangánt perklórsavval, ólomperklorát-oldattal és kalciumperklorát-oldattal deszorbeáltattuk. A 4. ábrán a deszorbeált mangán mennyiségét is feltüntettük. Az ólom- és a hidrogénionok deszorbeáltató képessége gyakorlatilag megegyezett. Ezzel szemben a kalciumionok által deszorbeált mangán mennyisége jelentős mértékben kisebb volt, mint a másik két ion esetében.

Valószínűleg a Ca^{2+} -ionok csak azt a mangánt deszorbeáltatják, amelyik a kis szelektivitású, kis kötési energiájú, nem specifikus kationcsere-reakcióra alkalmas aktív helyeken kötődött meg. Ezzel szemben a hidrogén- és ólomionok nemcsak a kis szelektivitású aktív helyeken ioncsere-reakció révén megkötődött mangánionokat cserélik ki, hanem azokat is, amik a kaolinit felületi hidroxilcsoportjával nagy kötési energiájú felületi komplexet képeztek.

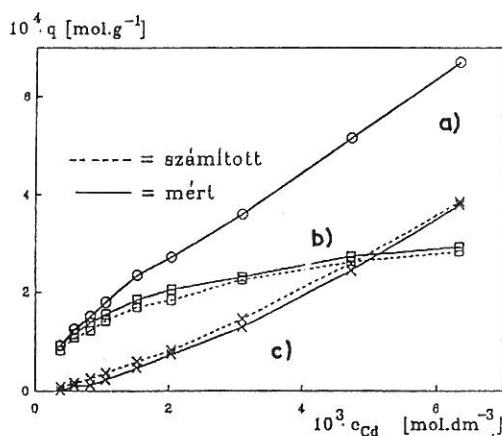
A Cd határfelületi folyamatainak vizsgálata Ca-bentoniton perklorát- és kloridionok jelenlétében

Gyakran az oldatban is lejátszódnak olyan reakciók, melyek következtében megváltoznak a határfelületi folyamatok, ezért érdemes megvizsgálni a szabad kationok és különböző komplex formáinak megoszlását. Ennek bizonyítására a kadmium-perklorát, valamint kadmium-klorid-oldat közötti határfelületi folyamatokat tanulmányoztuk. Az 5. ábrán (Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ rendszer) és a 6. ábrán (Ca-bentonit/ CdCl_2 rendszer) a szorbeált Cd (q) különböző típusait ábrá-



5. ábra

A kalcium-bentonit határfelületére került kadmium teljes (a), az ioncsere reakcióban megkötődött (b), valamint a "nemioncserélt" szorbeált kadmium mennyisége (c) az egyensúlyi koncentráció függvényében



6. ábra

A határfelületre került összes kadmium mennyisége (a), valamint ioncsere-reakcióban megkötődött kadmium (b) és a "nemioncserélt" szorbeált anyag (c) mérésel és számítással meghatározott értéke az egyensúlyi kadmiumkoncentráció függvényében

zoltuk a Cd-koncentráció (c) függvényében. A teljes, az ioncserélt és a "nem-ioncserélt" szorbeált kadmium kiszámítása a mangánhoz hasonlóan történt.

Az 5. ábra alapján megállapítható, hogy a "nemioncserélt" Cd megközelítőleg a szorpciós kapacitás 6 %-a a Ca-bentonit/Cd(ClO₄)₂ rendszerben. Ez a mennyiség valószínűleg a montmorillonit élein található felületi hidroxil-csoportokon kötődött meg nagy szelektivitással.

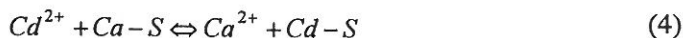
Ezzel szemben a Ca-bentonit/CdCl₂ rendszerben a 6. ábra adatai azt mutatják, hogy a megkötődött Cd teljes mennyisége a legnagyobb kezdeti koncentrációjú oldat esetén 35 %-kal nagyobb, mint a kétvegyértékű kationra vonatkozó kationcserélő kapacitás. A "nemioncserélt" Cd mennyisége pedig nagyobb, mint az ioncsere-reakcióban résztvevő.

A tapasztaltakat akkor lehetséges megmagyarázni, ha figyelembe vesszük az oldatban lejátszódó reakciókat. Ennek érdekében érdemes megvizsgálni a szabad kationok és különböző komplex formáinak megoszlását.

A perklorátion komplexképző hajlama nagyon kicsi. Ezzel szemben a kloridioné jelentős mértékű ($\lg K^\circ = 1,98$ a $Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CdCl^+$ reakcióra és $\lg K^\circ = 2,60$ a $Cd^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CdCl_2$ reakcióra) (LINDSAY, 1979).

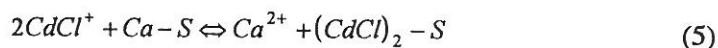
A kadmium különböző kémiai fajtáinak koncentrációját a kiindulási és az egyensúlyi oldatokban a kezdeti összes kloridkoncentráció függvényében a 7. ábra mutatja. A 6. ábrán szereplő mennyiségeket két különböző módon tüntettük fel: (a) a kísérleti adatok alapján; (b) a 7. ábrán bemutatott koncentrációkból kiszámítva. A 6. ábra számított adatai azt mutatják, hogy a Cd²⁺-ionok kezdeti és egyensúlyi koncentrációinak különbsége megegyezik az ioncsere reakcióban megkötődött kadmium mennyiségével: a CdCl⁺ kezdeti és egyensúlyi koncentrációinak különbsége pedig megadja az előzőekben "nemioncserélt" szorbeált anyagként értelmezett kadmium mennyiségét.

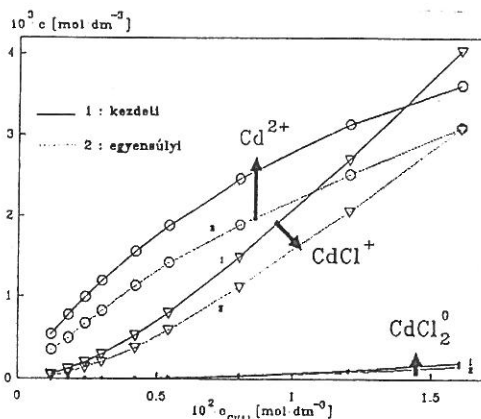
Tehát a két kationos rendszer (Cd²⁺ - Ca²⁺) átalakult három kationos rendszerré (Cd²⁺ - CdCl⁺ - Ca²⁺) a növekvő kloridkoncentrációval. Ennélfogva feltételezzük, hogy mind a Cd²⁺- mind a CdCl⁺-ionok egymással párhuzamosan kationcsere-reakcióban vesznek részt. A Cd²⁺-ionok és a Ca-bentonit között az alábbi reakció megy végbe:



ahol S a montmorillonit felülete.

A CdCl⁺ komplexion a következő párhuzamos reakciókban helyettesíti a Ca-Cd-bentonit (ami a (4) egyenlet szerint képződött) kicserélhető Ca²⁺ és Cd²⁺ ionjait:





7. ábra

A Cd^{2+} -ion, a CdCl^+ -ion, és a CdCl_2^0 koncentrációja a kezdeti összes klorid-koncentráció függvényében a kiindulási (1) és az egyensúlyi (2) oldatokban

A tapasztaltakat értelmezhetjük a "montmorillonit kvázikristály" képződésének feltételezésével (SPOSITO, 1981). A montmorillonit a kétvegyértékű kationokkal "kvázikristály", azaz 3-8 egyedi hármás rétegekből álló lap-lap aggregált szerkezeteket hoz létre. A kétértékű kationok a rétegek közötti térben külső szférájú komplexet képeznek a xiloxán felületekkel, maradék részük viszont a "kvázikristály" külső felületein helyezkedik el diffúz réteget képezve. Ha ebbe a rendszerbe egyvegyértékű kationok kerülnek, akkor azok elsősorban a külső felületeken, a diffúz rétegben kötődnek meg. Ugyanis a kétvegyértékű kationok számára a diffúz rétegbeli elhelyezkedés kevésbé előnyös a sztereokémiai viszonyok miatt. Feltételezhető tehát, hogy a diffúz rétegbe elsősorban az egyre nagyobb mennyiségben képződő CdCl^+ -ionok kerülnek.

Mivel egyvegyértékűek, a felület negatív töltéseit kétszer annyi mennyiségük semlegesíti, mint a Cd^{2+} -ionok esetében. Tehát a "nemioncserélt" szorbeált anyag elnevezés nem helyes, ha a megkötődés mechanizmusát a "kvázikristály" modell szerint értelmezzük.

Összefoglalás

A nehézfémionok és agyagásványok között végbemenő néhány jellegzetes határfelületi reakciót vizsgáltuk abból a célból, hogy jobban megértsük a talajokban lejátszódó szorpciós folyamatok mechanizmusát.

A Ca-bentonit/ $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ és a Ca-kaolinit/ $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ rendszerben a mangán(II)-ionok szilárd és folyékony fázisok közötti megoszlását tanulmányoztuk. A Ca-bentoniton tízszer annyi mangán szorbeálódott, mint a Ca-kaoliniton. A mangán szorpciós folyamatai többek között az agyagásványok ioncserére (ál-

landó negatív töltésű helyek) és felületi komplexképzésre (felületi hidroxilcsoportok) alkalmas aktív helyeinek arányától függenek.

A határfelületi folyamatokat Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ és Ca-bentonit/ CdCl_2 rendszerben is vizsgáltuk. A kadmium ioncsere reakcióit nagymértékben befolyásolta többek között a Cl^- és ClO_4^- -ionok lényegesen eltérő komplexképzési hajlama. Ennek eredményeként kloridionok jelenlétében a kezdetben két kationt tartalmazó rendszer (Cd^{2+} - Ca^{2+}) átalakult három kationos rendszerre (Cd^{2+} - CdCl^+ - Ca^{2+}) a növekvő kloridkoncentrációval.

Irodalom

- FILEP GY., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- HARGITAI-TÓTH Á., 1991. Egyensúlyi folyamatok tanulmányozása kalcium-bentonit/mangánion rendszerben. Magyar Kémiai Folyóirat. 97. 418-425.
- HARGITAI-TÓTH Á. & MÉSZÁROS-KATONA M., 1993. Kadmium-kalcium kationcsere-reakció vizsgálata bentoniton perklorát- és klorid-anionok jelenlétében. Kémiai Közlemények. 76. 101-107.
- INSKEEP, W. P. & BAHAM, J., 1983. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage. Soil Sci. Soc. Am. J. 47. 660-665.
- LINDSAY, W. L., 1979. Chemical Equilibria in Soils. Wiley. New York.
- SPOSITO, G., 1981. Thermodynamics of Soil Solution. Clarendon Press. Oxford.