

Szilikátásványok rézadszorpciója

MORVAI BALÁZS és TAKÁCS MONIKA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest és
Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Budapest

A nehézfémek az ökoszisztémában kétféle szerepet töltenek be: felhalmozódva toxikussá válnak, ugyanakkor egy részük kis mennyiségben tápelem. Táplálékláncba kerülésük legfontosabb kiindulópontja a talaj, ahonnan a tápanyagfelvétel során kerülnek be a növényekbe. Ezt a folyamatot adott körülmények között – a növény fiziológiai aktivitása mellett – az adott nehézfém talajbani állapota szabja meg. Azt, hogy egy adott nehézfém-tartalom mellett mekkora a felvehető frakció a talajban a kicsapódás, az oldható komplexek képződése és a talajkomponensek felületén kialakuló megkötődés határozza meg. Tehát az egyes anyagok megoszlását a talajoldat és a szilárd fázis között adott oldódási viszonyok mellett a szorpciós folyamatok döntően befolyásolják, ugyanakkor a fázishatáron lejátszódó megkötődés módosítja magának a szilárd fázisnak az aggregációját, a reaktivitását is (STUMM, 1992). Növényvédő szerek alkalmazásával a réz esetenként nagy mennyiségben felhalmozódik a talajban, vagy éppen nagy szervesanyag-tartalmú talajoknál erős lekötöttsége miatt hiánya fordul elő (ROULIER, 1988). Megkötődése a fontos talajalkotó agyagásványokon és a szerves anyagokon e nehézfém talajbani viselkedésének leg-alapvetőbb meghatározója. A nehézfémek talajbani, illetve talajalkotókon bekövetkező megkötődését jelentősen befolyásolja az adszorpciós rendszer pH-ja, mert a felületi megkötés gyakran protonfelszabadulással jár, illetve a rendszer H^+ -tartalmának megváltoztatása rendszerint eltolja a kialakult adszorpciós egyensúlyt (LEXMOND, 1980). A jelen modellkísérletben agyagásványok (kaolinit, montmorillonit) és egy zeolit rézmegkötését vizsgáltuk, a kémiai rendszer hidrogéntartalmának változtatása esetén.

A kiválasztott agyagásványok és a zeolit kationmegkötésének mechanizmusa összetett. A kaolinit egy, hidroxilcsoportokat tartalmazó, Al-oktaéder réteg és egy ditrigonális üregeket magában foglaló Si-tetraéder réteg alkotta réteggkomplexumokból áll össze. Az izomorf helyettesítés kis mértéke miatt elektromosan kiegyenlített és a réteggkomplexumokat hidrogénkötések kapcsolják össze (NEMECZ, 1973; BRINDLEY, 1980). A reaktív helyek elsősorban a felületi hidroxilcsoportok.

A montmorillonit réteggkomplexumában két tetraéderréteg fog közre egy oktaéderréteget és a jelentős izomorf helyettesítés következtében fellépő negatív töltésfelesleget a réteggkomplexumok közötti térbe belépő kationok vagy szerves ionok egyenlítik ki (NEMECZ, 1973; BRINDLEY, 1980). Belső tere miatt nagy a montmorillonit fajlagos felülete és így a kationmegkötő képessége is. Ehhez képest a töréshelyeken és éleken kialakuló felületi OH-csoportok mennyisége, szerepe kisebb.

A heulandit-zeolitok szerkezeti vázában 8 és 10 Si-tetraéderből álló gyűrűk kapcsolódnak össze (GOTTARDI & GALLI, 1985). Az izomorf helyettesítés következtében kialakult negatív töltésfelesleg kiegyenlítésére, a kristályszerkezet csatornáiba belépő kationok megkötődési reakcióit írja le BISH (1995).

Oldatban a rézion komplexeként van jelen. Vizes közegben a $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ jellemző, de a pH-tól függően a $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+ + \text{H}^+$ ($\log K = -7,7$) átalakulás is számottevő (STUMM, 1981). Az eddigi kutatások szerint az ásványi talajkolloidok megkötethetik a réz kationcsere kapacitásukon felül is, ahogy ezt BINGHAM és munkatársai (1964) kimutatták H-montmorilloniton acetát oldatban, 3-as pH felett. A kationcsere kapacitáson felüli réz megkötés a specifikus adszorpcióból adódik. FARRAH és PICKERING (1976) montmorilloniton kationcserét tételezett fel, míg illiten és kaoliniten inkább specifikus adszorpciót. Ugyanakkor a számítógépes modellezést használva SCHINDLER és STADLER (1993) kimutatták, hogy Ca-montmorilloniton az ioncsere mellett 5,5 pH felett jelentőssé válik a specifikus adszorpció a felületi OH-csoportokon. Montmorilloniton a specifikus és nem specifikus adszorpció egyszerre és egymástól függetlenül zajlik le. Alacsonyabb rézkoncentrációnál az előbbi dominál (MCLAREN & CRAWFORD, 1973). Az eredmények adszorpciós izotermaegyenesekkel történő elemzése alapján számos szerző felhívja a figyelmet arra, hogy olyan esetekben amikor a megkötés során többféle folyamat játszódik le, az alap Langmuir izotermaegyenes nem alkalmazható. Ezekre az esetekre az egyenlet egy módosított, a lecserélt kationok mennyiségét is számításba vevő változatát javasolják (GRIFFIN & AU, 1977; VEITH & SPOSITO, 1977). MCLAREN és CRAWFORD (1973) a Cu^{2+} specifikus adszorpcióját a Langmuir izotermaegyenessel, a nem specifikus adszorpciót a Vanselow kationcsere egyenlettel jellemezték. SPOSITO és munkatársai (1981) ugyancsak utóbbit használták Na-Cu csereizoterma leírására és a Na/Cu aránytól független, konstans szelektivitási állandót kaptak.

Jelen munka célkitűzése a kaolinit, a montmorillonit, az előbbieket keverékből álló bentonit és egy zeolit réz megkötő sajátságainak jellemzése különböző pH-jú rendszerekben.

Anyag és módszer

A felhasznált adszorbensek őrlött kőzetek, összetételük (röntgendiffrakciós vizsgálat alapján):

kaolinit F	(60% kaolinit),
mádi bentonit	(30-30% kaolinit-montmorillonit),
istenmezejei bentonit	(85% montmorillonit),
zeolit	(85-15% klinoptilolit-heulandit)

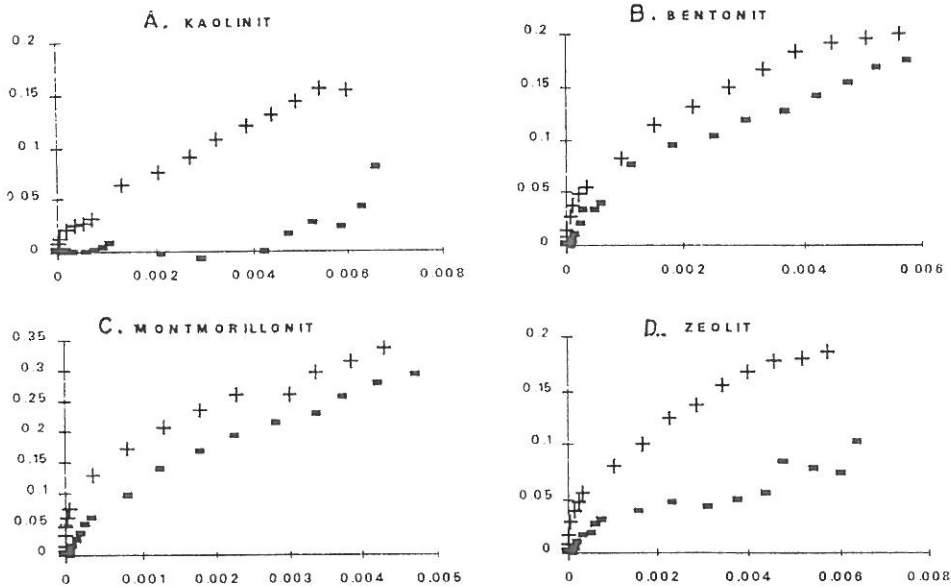
s ez alapján az általunk alkalmazott egyszerűsített nevezéktan a fenti sorrendben: kaolinit, bentonit, montmorillonit, zeolit. Az ismertetett összetevőkön kívül adszorpció szempontjából inert anyagokat, főként kvarcot tartalmaztak. Előkészítésként légszáraz állapotban porítottuk és leszitáltuk (< 2 mm átmérő) a vizsgálati anyagokat.

Az adszorpciós izotermák felvételéhez a következő kezeléseket alkalmaztuk. 1,00 g adszorbenst reagáltattunk 50 ml, H₂SO₄-tal 5,2, illetve 2,7 pH-ra beállított, rézre 0-1000 ppm-es oldattal (CuSO₄·5H₂O) 18 lépésben, 3 ismétléssel. Az egyensúlyt 72 órás tárolással értük el 25 °C-on, kétszeri összerázással. Az egyensúlyi oldat és az adszorbens elválasztása szűréssel történt (MN 640d szűrőpapír), majd a szűrlet réztartalmának (Spectr AA10 Varian, atomabszorpciós spektrofotométer) és pH-jának (Radelkis OP205/1) mérése következett. Az 1., 10. és 18. kezeléseknél meghatároztuk az összes lecserélt kation mennyiségét is ICP-AES-méréssel.

Az izotermagörbéket, az egységnyi tömegű adszorbensen megkötött rézmennyiséget (mol/kg) az egyensúlyi rézion-aktivitás {Cu²⁺} függvényében ábrázolva vettük fel. (Az aktivitás értékeket azért használtuk a koncentrációk helyett, mivel az egy izotermagörbéhez tartozó oldatok ionerőssége nem ugyanaz.) A szilárd fázison megkötött rézmennyiséget a kiindulási reagens oldat és a szűrlet réztartalmának különbségéből számítottuk. Az aktivitási koefficiensek számításához szükséges ionerősség megállapításához az egyensúlyi oldatokban a Cu²⁺- és a SO₄²⁻-koncentrációt pontosan, a lecserélt egyéb kationok mennyiségét pedig az ICP-mérések alapján, néhány izotermapontonál kapott eredmény általánosításával, közelítőleg határoztuk meg. A pH-mérés során nyert H⁺-aktivitást, kis részaránya miatt, koncentrációértékként számítottuk be az ionaktivitásba.

Eredmények és értékelés

Az adszorpciós izotermagörbék (1. ábra) alapján megállapítható, hogy a két-féle kiindulási pH-hoz tartozó pontok mindegyik adszorbensnél két külön izotermát adnak, vagyis az adott egyensúlyi rendszerben a H⁺ mennyiségének megnövelése többé-kevésbé visszaszorította a rézmegkötést. Ez a hatás leginkább a kaolinitnél jelentkezett, ahol jelentősen visszaesett az adszorpció. Az 5,2 kiindulási pH-jú izotermánál 0,035 mol/kg-os megkötésnél részleges telítődés következett be, majd csaknem lineárisan emelkedett tovább a görbe. A zeolitnál is erőteljesen eltolódott a folyamat, a megnövelt H-mennyiség hatására közel felére esett vissza a Cu-adszorpció. Közbeneső telítődés alakult ki 0,04 mol/kg-os megkötés esetén az alacsonyabb kiindulási pH-jú izotermánál. A montmo-



1. ábra

Adszorpciós izotermagörbék 5,2 (+) és 2,7 (■) kiindulási pH esetén.

Vízszintes tengely: Egyensúlyi oldat rézion-aktivitás. Függőleges tengely: M: egységnyi adszorbensen megkötött réz mennyiség (mol/kg) A. Kaolinit. B. Bentonit. C. Montmorillonit. D. Zeolit.

illonitnál egy-egy közel szabályos telítődési görbét kaptunk, amelyek igen közel esnek egymáshoz. A keverék bentonitnál nagyobb ez az eltérés, de a montmorillonitnál tapasztalt jelleg érvényesül. A réz alkalmazott koncentrációtartományában egyik adszorbensen sem egyértelmű a teljes telítődés elérése.

A reagáló oldatok eredetileg beállított pH-ja jelentősen megváltozott a szilikátásványokkal lejátszódott reakció következtében (1. táblázat). A montmorillonit nagyobb kiindulási pH-jú izotermájának első néhány pontjánál az egyensúlyi pH > 7,00, ekkor feltehetően nem adszorpcióval, hanem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kicsapódással kell számolni. Ez azonban az izoterma többi részére nincs kihatással. Legnagyobb mértékben a montmorillonit kötötte meg a protonokat a kontrolloldatból, legkevésbé a nagyobb kiindulási pH-án a bentonit, a kisebb pH-nál a kaolinit. A 10^{-6} nagyságrendű H^+ -fogyásnál ezerszer nagyobb koncentrációban jelentek meg egyéb kationok az oldatban. A kisebb kiindulási pH-jú reagens oldatok alkalmazásakor mindkét folyamat 10^{-3} nagyságrendű, vagyis amikor megemeltük a protonok mennyiségét a rendszerben, a H^+ -megkötés a rézmentes kontrolloldatból ezerszeresére nőtt, miközben az adszorbensek kationleadása lényegileg nem változott. A legkisebb réztartalmú kezeléseknél az adszorpció lejátszódása után a szűrletben mért pH-értékek a reagens oldatban eredetileg be-

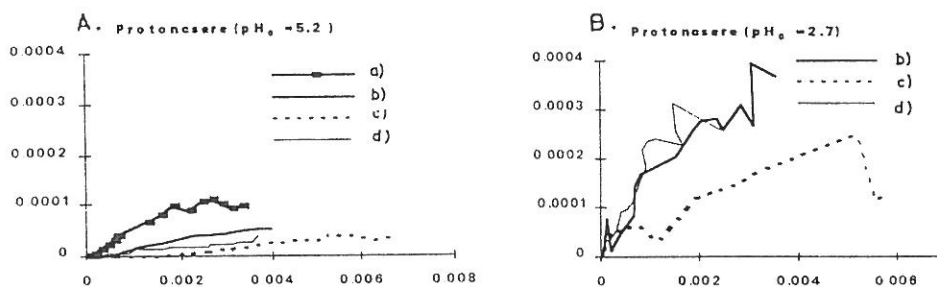
1. táblázat

A szuszpenziók szűrletének a pH-ja az izotermát adó reakciósorok kezdő- és végpontjainál

(1) Szilikát- ásvány	(2) Kiindulási pH	(3) Egyensúlyi pH rézadszorpció	
		(4) nincs	(5) maximális
a) Kaolinit	5,2	6,3	4,1
	2,7	3,1	3,1
b) Bentonit	5,2	5,8	4,3
	2,7	3,3	3,1
c) Montmorillonit	5,2	7,6	4,5
	2,7	4,3	3,8
d) Zeolit	5,2	6,5	4,5
	2,7	4,0	3,5

állítottnál magasabbak voltak, vagyis a vizsgált szilikátásványok protonokat kötöttek meg az oldatból, illetve bázikus kationokat jutattak oda. Majd fokozatosan lecsökkent a szűrletben mért pH a rézmegkötés növekedésével. Ezt legnagyobb mértékben a kaolinitnél, legkevésbé pedig a montmorillonitnál tapasztaltuk. Az 5,2 kiindulási pH-nál a legnagyobb rézfelvételkor az oldat H^+ -tartalma az eredetileg beállított mennyiség fölé emelkedett, vagyis a kontrollkezelésnél tapasztalt protonmegkötés helyett itt a leadás felé tolódott el az egyensúly. A másik rendszerben viszont 2,7 alá nem csökkent a szűrlet pH-ja.

A protoncsere grafikonon (2. ábra) hidrogénionok deszorpciójának mértékét ábrázoltuk, a növekvő rézmegkötéssel bekövetkezett H^+ -koncentráció emelkedését a folyadékfázisban. A pH-mérés pontatlanságából adódó nagy szórás ellenére is az adatok jól mutatják, hogy a több protont tartalmazó rendszerben, az



2. ábra

Egységnyi rézmegkötéshez tartozó protontermelés (mol/dm^3) Függőleges tengely: H-felszabadulás. Vízszintes tengely: Cu-fogyás (mol/dm^3). A. Protoncsere (kiindulási pH: 5,2). B. Protoncsere (kiindulási pH: 2,7). a) Kaolinit; b) bentonit; c) montmorillonit; d) zeolit

alacsonyabb kiindulási pH-jú izotermáknál jelentősebb volt a felület protonleadása. A legkisebb H^+ -felszabadulást a montmorillonitnál tapasztaltuk, majd a bentonit és a zeolit következett. A legtöbb proton a kaoliniten lezajlott rézmegekötés során került az oldatba, a magasabb kiindulási pH-jú izoterma esetén. Egy jellegzetesség még kitűnik abból is, hogy a görbék meredeksége nem állandó, hanem fokozatosan csökken: a rézmegekötés növekedésével a protondeszorpció aránya visszaesik.

Az Cu-megkötéssel a folyadékfázis protonkoncentrációjának növekedése elmaradt az egyéb kationok deszorpciójának mértékétől. Az alacsonyabb kiindulási pH-nál is, ahol a rendszerben a H^+ összmenyiségét megnöveltük, legalább egy nagyságrendnyi volt az eltérés (2. táblázat). A réz fogyásával nagyságrendileg megegyezett a többi kation oldatba kerülése. Csökkenő sorrendben a kaoliniten Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ; a bentoniton és a montmorilloniton Mg^{2+} , Ca^{2+} ; a zeoliton Na^+ , Ca^{2+} volt eredetileg megkötve. Megállapítottuk, hogy a cserében főként a két vegyértékű kationok, javarészt a Ca^{2+} vett részt. Leginkább a montmorilloniton, majd a bentoniton tapasztaltunk cserefolyamatot, kevésbé a zeoliton, csekély mértékben a kaoliniten. Az alacsonyabb kiindulási pH-nál mindegyik szilikátásványtól nagyobb volt a kationdeszorpció mértéke. Minden bizonnyal az adszorpciós rendszer nagyobb protontartalma következte a H^+ -ok is jelentősebb mennyiségű kationt cseréltek le. A részleges és a legnagyobb kísérleti rézfelvételhez tartozó lecserélt kationok mennyiségét összevetve kitűnik, hogy a növekvő Cu-adszorpcióhoz más-más mértékű deszorpció társult.

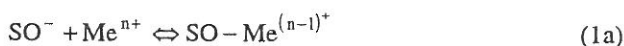
2. táblázat

Maximális (a) és részleges (b) rézmegekötéshez tartozó protontermelés és az egyéb kationok (Me^{n+}) koncentrációjának növekedése az egyensúlyi oldatban ($mmol/dm^3$)

(1) Adszorbens	(2) Kiindulási pH							
	5,2				2,7			
	Cu^{2+}	Me^+	H^+	Me^+/Cu^{2+}	Cu^{2+}	Me^+	H^+	Me^+/Cu^{2+}
1. Kaolinit (a)	1,27	0,71	0,06	0,56	-	0,25	0,13	-
(b)	3,09	0,77	0,09	0,25	1,58	0,32	0,12	0,20
2. Bentonit (a)	1,66	2,04	0,03	1,23	1,53	1,94	0,20	1,26
(b)	3,99	4,53	0,05	11,3	3,49	5,34	0,36	1,53
3. Montmorillonit (a)	2,58	3,90	0,01	1,51	1,96	4,16	0,12	2,12
(b)	6,74	9,43	0,04	1,40	5,84	10,2	0,13	1,75
4. Zeolit (a)	1,59	0,54	0,01	0,34	0,78	0,22	0,15	0,47
(b)	3,72	2,80	0,04	0,75	2,02	1,76	0,26	1,00

Megállapítható, hogy a rézmegekötés jelentős kationdeszorpciót eredményezett a montmorilloniton és ebben a H^+ -deszorpció csekély, annak ellenére, hogy a savasabb reagens oldatból ez az adszorbens vett fel legnagyobb mennyiségben protonokat. Kimutattuk továbbá, hogy a kiindulási pH lecsökkentése alig mérsékelte a Cu^{2+} -adszorpciót. Ezzel ellentétesen viselkedett a kaolinit: kevésbé jellemző a cserefolyamat és kevesebb H^+ -t volt képes megkötni, de a Cu^{2+} felvételéhez fajlagosan a legnagyobb protonleadás tartozott. Ugyanakkor a reagensoldatok hidrogénion-tartalmának megemelésével drasztikusan visszaesett minden határfelületi folyamat. A bentonit kisebb mértékben ugyan, de a montmorillonitéhoz hasonló tulajdonságokat mutatott. A zeolitnál a rézfelvétel közel 60 %-ra esett vissza a kisebb kiindulási pH-jú rendszerben, s a kationdeszorpció részaránya nem érte el a montmorillonitnál tapasztalt mennyiség felét.

Az adott adszorbensen a rézmegekötés növekedésével változott a protonleadás és a kationdeszorpció aránya, az össz folyamatban a részreakciók eltérő arányban vettek részt. Ugyanakkor jelentős mértékben egyszerre több kation cseréje folyt a határfelületen. Ezért az adszorpció izoterma egyenletek egyik változatával és a csereizoterma egyenletekkel sem kísérhettük meg a teljes folyamatot konstans paraméterekkel jellemezni. Azonban az alap Langmuir-egyenlet (2) alkalmazásával a vizsgált szilikátásványok rézmegekötéséről a kísérleti viszonyok között érvényes, a folyamat termodinamikai jellemzőire utaló paramétereket lehet nyerni. Ez az egyenlőség tulajdonképpen két reakciópartnerre felírt tömeghatás törvényéből (1c) és a reakció (1a) egyensúlyi állandójának a képletéből (1b) adódik (LANGMUIR, 1918). Ezért olyan adszorpció rendszerre vonatkozik, ahol mindegyik kötőhelyen ugyanolyan reakció, ugyanolyan körülmények között játszódik le.



$$K_{Me} = \frac{\{SOMe^{(n-1)+}\}}{\{SO^-\} \cdot \{Me^{n+}\}} \quad (1b)$$

$$\{\text{tot}SO^-\} = \{SO^-\} + \{SOMe^{(n-1)+}\} \quad (1c)$$

$$\{SOMe^{(n-1)+}\} = \{\text{tot}SO^-\} \frac{K_{Me} \{Me^{n+}\}}{1 + K_{Me} \{Me^{n+}\}} \quad (2)$$

ahol SO^- : felületi kötőhely; Me^{n+} : adszorbeálódó kation; K_{Me} : egyensúlyi állandó; $\text{tot}SO^-$: összes cserehely. A $\{SOMe^{(n-1)+}\}$ és $\{\text{tot}SO^-\}$ valójában felületi aktivitás értékek. Ezek helyett az egységnyi tömegű adszorbensen megkötött anyag, illetve szabadon maradt kötőhelyek mennyiségének értéke (mol/kg) használatos. A Langmuir-egyenlet feltételeinek teljesülésével K_{Me} a megkötődés erősségét, $\{\text{tot}SO^-\}$ a kötőhelyek maximális számát, az adszorpció kapa-

citást mutató állandó. Az egyenlet lineáris formájának ábrázolásával nyert grafikon egyenestől való eltérése mutatja a K_{Mc} érték változékonyságát, nem konstans voltát. Ezek vizsgálata során megállapítottuk, hogy a montmorillonit kivételével mindegyik izotermához tartozó linearizált grafikon legalább két elkülönülő, többé-kevésbé egy egyeneshez illeszkedő szakaszból áll. A töréspontokon két részre bontva az izotermákat az egyes darabokra vonatkozó K_{Mc} és $\{totSO^-\}$ paraméterekkel jellemeztük az adszorbenseken lezajló rézmegkötés erősségét és maximális mértékét (3. táblázat). Eszerint elkülönült egy kis rész-

3. táblázat

A kettébontott izotermák (A és B szakasz) Langmuir adszorpciós izoterma-egyenlettel számolt paraméterei

(1) Adszorbens	(2) Kiindulási pH	logK		{totSO-} (mmol/kg)	
		A	B	A	B
a) Kaolinit	5,2	4,7	2,3	28	286
	2,7	-	-	-	-
b) Bentonit	5,2	4,6	2,6	56	288
	2,7	3,7	2,6	60	248
c) Montmorillonit	5,2	e) teljes	3,6	e) teljes	317
	2,7	e) teljes	3,0	e) teljes	323
d) Zeolit	5,2	4,7	2,6	56	276
	2,7	3,3	-	58	-

Megjegyzés: logK a megkötődés erősségére, {totSO-} (mmol/kg) az adszorpciós kapacitásra jellemző érték, kétféle kiindulási pH-án.

arányú, de nagyobb egyensúlyi állandóval jellemezhető (A szakasz) és egy nagyobb volumenű, de kisebb stabilitási konstanssal leírható folyamat (B szakasz). A kisebb kiindulási pH-jú reakciónál a kaolinit teljes és a zeolit izotermájának második szakaszára nem lehetett egyenest illeszteni. A montmorillonitnál egyenletes a linearizált grafikon lefutása. Kissé szabálytalan ívet ad, de nincs egyértelmű töréspontja. Ezen a szilikátásványon valószínűleg egyféle meghatározó reakciómechanizmussal megvalósuló adszorpció zajlott le. Az egyenestől való fokozatos eltérés a rézmegkötéssel fokozódó kationdeszorpciónak tudható be. A 3. táblázatban bemutatott paraméterek nem hordoznak valós termodinamikai jelentést, mert a kísérlet egyensúlyi rendszereire nem teljesülnek a Langmuir-egyenlet alkalmazhatóságához szükséges feltételek. A vizsgált szilikátásványokon bekövetkezett adszorpció kationok deszorpciójával járó cserereakció, amelynek mértéke változott a rézmegkötés növekedésével. Ez fokozatosan eltolta az adszorpciós egyensúlyt, valamint ugyanazon izotermához tartozó adszorpciós rendszerek folyadékfázisában is más-más pH-t és ionerősséget eredményezett. Emiatt a számolt konstansok nem az adott adszorbens és a réz közötti megkötődési folyamat általános érvényű paraméterei, hanem a

kísérleti reakcióviszonyokra vonatkozó, a rézmegkötés erősségére és maximális mértékére utaló számok. A különböző szilikátásványoknál más-más az egyensúlyi rézionaktivitás intervalluma, az ionerősség, a pH, és a deszorbeált kationok koncentrációjának tartománya, ezért az egyes adszorbensek között réz-megkötési képességükre vonatkozó összehasonlítást a fenti számított paraméterek alapján nem tehetünk.

A kísérletben alkalmazott szilikátásványok közötti sorrend, az adott körülmények között mért legnagyobb rézfelvételük szerint: kaolinit < zeolit < bentonit < montmorillonit. A megkötés visszaszorulása a reagens oldat pH-jának csökkentésével ugyanebben a sorrendben fokozatosan mérséklődött. A kaolinitnél kis adszorpciós képességet és nagy protonérzékenységet lehetett kimutatni, amellet, hogy nem elhanyagolható a kationok kicserélődése. Az izoterma karakteresen két fő részre bontható: az első valószínűleg főként specifikus adszorpció a felületi hidroxilcsoportokon, a második Cu^{2+} hidrolízist követő felületi kicsapódás. Mindkét folyamatot nagymértékben befolyásolja a kémiai rendszerben lévő protonok mennyisége. Ezzel szemben a nagy adszorpciós kapacitású montmorilloniton minden bizonnyal főként a rétegkomplexumok közötti tér kationjainak a cseréje zajlott, a réz-megkötés kevésbé csökkent a kiindulási pH megváltoztatásával. A bentonitnál a kaoliniton tapasztalt nagyobb stabilitási állandóval és pH-érzékenységgel jellemezhető specifikus adszorpció és a montmorilloniton észlelt szmektit jelleg egyszerre érvényesült. A zeoliton (heulandit) a montmorillonithoz hasonló kationcsere valószínűsíthető a csatornában, azonban karakteresebben elkülönülő kötőhelycsoportokat lehet feltételezni, valamint általában az egy vegyértékű kationokhoz való nagyobb affinitást. Ez következik az ásvány eredeti magas Na^+ -tartalmából és a reagens oldatok proton-tartalmának növelése következtében a rézfelvétel jelentős visszaeséséből.

Levonható a következtetés, hogy ugyanazon koncentrációtartományban alkalmazott rézoldatos kezelések a négy szilikátásványon eltérő mértékű réz-adszorpciót eredményeztek. A rendszerben található hidrogénionok mennyiségének megváltoztatása adszorbensenként más-más változásokat eredményezett, amiből kitűnt az adott szilárd fázisra jellemző kötőhelyek, illetve a megkötődési folyamat pH-érzékenysége. A rézfelvétel miatt oldatba került H^+ mennyisége kisebb, mint az egyéb deszorbeált kationoké. A megkötési folyamatban tehát nem a protoncsere volt a jellemző. A kémiai rendszerben megnövelt mennyiségű H^+ mégis kisebb-nagyobb mértékben, de jelentősen visszaszorította a vizsgált agyagásványok és a zeolit réz-megkötését. Ez a jelenség a kaolinitnél első sorban a felületi OH-funkciós csoportokon kialakuló rézkation-megkötés gátlásával valósulhatott meg. A montmorillonitnál és a zeolitnál pedig főként a kristályszerkezet negatív töltésfeleslegének kiegyenlítésére az ásványok belső terében elhelyezkedő réz és kationok egy részének H^+ által bekövetkezett kiszorításával jött létre és ez összefüggésben volt az elhanyagolható arányú, de meglévő protonérzékeny specifikus adszorpciós kötőhelyeken lezajlott réz-megkötés visszaszorításával is.

Összefoglalás

A nehézfémek talajbani viselkedését egyik alapvetően meghatározó folyamat a szilárd fázison történő megkötődés. Vizsgálatunk során néhány, a talajban is fontos agyagásvány: kaolinit, montmorillonit, bentonit (kaolinit + montmorillonit keveréke), valamint egy zeolit (heulandit) réz megkötő képességét és tulajdonságait elemeztük. Adszorpciós izotermákat vettünk fel minden rézkezelést kétféle (5,2 és 2,7-es) pH-jú, reagens oldattal elvégezve. Meghatároztuk a réz megkötés mértékét, a folyadékfázis H^+ -mennyiségének változását és egyes kezeléseknél a lecserélt kationokat. Az eredményekből kitűnt, hogy a rézfogyáshoz képest csekély a protonok gyarapodása az oldatban, inkább más kationok deszorpciója folyt a határfelületen. Az egyensúlyi oldatok Cu^{2+} -aktivitását az egységnyi réz megkötés függvényében ábrázolva minden szilikátásványnál két, a kiindulási pH szerint elkülönülő izotermagörbét kaptunk. Ebből megállapítottuk, hogy a vizsgált adszorpciós rendszerekben a megnövelt mennyiségű H^+ változó mértékben, de minden szilikátásványnál csökkentette a réz megkötést. A kaolinit kis adszorpciós kapacitásának és protonérzékenységének bizonyult, míg a montmorillonit réz megkötő képessége volt a legnagyobb és csak gyengén reagált a kiindulási pH megváltoztatására. E két agyagásvány keverékéből álló bentonit átmeneti sajátosságokat mutatott, míg a zeolit réz megkötése szintén jelentősebben visszaesett a H^+ -koncentráció növekedés hatására. A vizsgált szilikátásványokon lezajlott folyamatot a Langmuir adszorpciós izotermagyenlethez illesztett, a kísérleti reakcióviszonyok között érvényes paraméterekkel jellemeztük. A montmorillonit kivételével minden esetben kimutatható volt egy kis részarányú, de nagyobb egyensúlyi állandóval jellemezhető és egy nagyobb volumenű, de kisebb stabilitási konstanssal leírható folyamat. Ez a kaolinitnél minden bizonnyal a protonérzékeny felületi OH-csoportokon folyó specifikus adszorpciót jelenti. A zeolit és a bentonit szintén két csoportra elkülönülő kötőhelyekkel volt jellemezhető, de míg a keverékásvány bentonitnál a specifikus és a nem specifikus kötőhelyek egyaránt érvényesültek, addig a heulandit típusú zeolitnál a csatornácskák összetettsége révén kétféle kötőerővel jellemezhető nem specifikus, kationcserehelyeket feltételezhetünk. A zeolitnál továbbá az egyvegyértékű kationok megkötése bizonyult jelentősebbnek a többvegyértékűekéhez képest. Ezzel is magyarázható a réz adszorpció hidrogénkationok hatására tapasztalt számottevő visszaszorulása. A montmorillonitnál pedig a rétegkomplexumai közötti térben lezajló kationcsere (nem specifikus adszorpció) tekinthető az uralkodó folyamatnak.

Irodalom

- BINGHAM, F. T., PAGE, A. L. & SIMS, J. R., 1964. Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **28**. 351–354.
- BISH, D. L., 1995. Thermal behavior of natural zeolites. In: *Natural Zeolites '93*. (Ed.: MING, D. W.) 125–163. *Int. Comm. Natural Zeolites*. Brockport, New York
- BRINDLEY, G. W., 1980. *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society. London
- FARRAH, H. & PICKERING, W. F., 1976. The sorption of copper species by clays. I-II. *Aust. J. Chemistry*. **29**. 1167–1184.
- GOTTARDI, G. & GALLI, E., 1985. *Natural Zeolites*. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg.
- GRIFFIN, R. A. & AU, A. K., 1977. Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **41**. 880–882.
- LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* **40**. 1361–1382.
- LEXMOND, TH. M., 1980. The effect of soil pH on copper toxicity to forage maize grown under field conditions. *Neth. J. Agric. Sci.* **28**. 164–183.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V., 1973. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* **25**. 11–119.
- NEMECZ E., 1973. *Agyagásványok*. Akadémiai Kiadó. Budapest
- ROULIER, J. L., 1988. Mobilite et rémanence des métaux utilisés dans les traitements phytosanitaires de la vigne. DEA Gestion et Traitement des Dechets. INSA. Lyon.
- SCHINDLER, P. & STADLER, M., 1993. Modelling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on Ca-montmorillonite. *Clay and Clay Minerals*. **41**. 288–296.
- SPOSITO, G. et al., 1981. Thermodynamics of sodium-copper exchange on Wyoming bentonite at 298K. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**. 1079–1084.
- STUMM, W., 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons. New York.
- STUMM, W., 1992. *Chemistry of the Solid–Water Interface*. John Wiley & Sons. New York.
- VEITH, J. A. & SPOSITO, G., 1977. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of „adsorption” phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**. 697–702.

Érkezett: 1998. március 2.

Copper Adsorption on Silicate Minerals

¹B. MORVAI and ²M. TAKÁCS

¹ Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry (RISSAC) of the Hungarian Academy of Sciences, and ² University of Horticulture and Food Industry, Budapest

Summary

The fate of heavy metals in soils basically concerns sorption on the solid phase. In our experiment we examined the copper adsorption characteristics of a heulandite-type zeolite and of typical soil constituents such as kaolinite, montmorillonite and bentonite (a mixture of kaolinite and montmorillonite). Adsorption isotherms were obtained after carrying out copper treatments in reagents with pH values of 5.2 and 2.7. The amount of copper adsorbed, the change of solution H^+ content and, in the case of some samples, the amount of desorbed cations were determined. The results show that the cation desorption was equivalent in magnitude to the copper binding by the adsorbents, while the H^+ release to the solution was significantly lower. When the Cu^{2+} activity of the equilibrium solution was plotted against unit adsorbed copper, two isotherms were obtained, corresponding to the two initial pHs. It was thus concluded that the increase in H^+ content of the reagent solutions resulted in some extent of decrease in the copper adsorption. Kaolinite was found to be proton-sensitive and to have small adsorption capacity, while montmorillonite had the highest copper adsorption capacity and was only slightly affected by changes in the H^+ amount in the adsorption system. As a mixed mineral, bentonite showed a moderate sensitivity to protons, while the sorption on zeolite was also substantially decreased by an increase in H^+ concentration. The copper binding process on the silicate minerals examined was characterized by parameters calculated from the adsorption isotherms using the Langmuir equation. These parameters, which indicate the strength and capacity of copper sorption on the adsorbents, are only valid under the given experimental conditions. With the exception of montmorillonite, each silicate mineral had two types of sorption processes, one with high binding strength and low volume, and another with lower stability and higher sorption capacity. In the case of kaolinite this can be assumed to indicate H^+ -dependent specific adsorption on surface OH groups. Bentonite showed the sorption characteristics of both kaolinite and montmorillonite, while in the case of zeolite two groups of cation exchange sites can be distinguished by the different calculated binding strengths due to the complex structure of its interchannel system. The heulandite-type zeolite examined was found to prefer monovalent to polyvalent cations, thus explaining the significant reduction in Cu adsorption due to the increased amount of protons in the adsorption system. Montmorillonite showed only non-specific adsorption of the cation exchange type, occurring in its interlayer spaces, while H^+ -sensitive specific binding sites had a negligible role.

Table 1. pH of filtered suspensions at the initial and final points of the reaction series giving the isotherms. (1) Silicate mineral. a) Kaolinite; b) bentonite; c) montmorillonite; d) zeolite. (2) Initial pH. (3) Equilibrium pH. (4) No copper adsorption. (5) Maximum copper adsorption.

Table 2. Proton release associated with maximum (a) and partial (b) copper adsorption (mmol/dm^3) and the increase in the concentration of other cations (Me^{n+}) in the equilibrium solution. (1) Adsorbents: 1. Kaolinite. 2. Bentonite. 3. Montmorillonite. 4. Zeolite. (2) Initial pH.

Table 3. Parameters of two site isotherms (A and B sections) calculated using the Langmuir adsorption isotherm equation. (1) Adsorbent. a) Kaolinite; b) bentonite; c) montmorillonite; d) zeolite. (2) Initial pH. e) Total. Note: $\log K$ is characteristic of the strength of binding and $\{\text{totSO}^-\}$ (mmol/kg) of the adsorption capacity at both initial pH values.

Figure 1. Adsorption isotherms for initial pH 5.2 (+) and 2.7 (■). Horizontal axis: Copper ion activity of the equilibrium solution. Vertical axis: M: Quantity of copper adsorbed on unit adsorbent (mol/kg). 1. Kaolinite. 2. Bentonite. 3. Montmorillonite. 4. Zeolite.

Figure 2. Proton release to the solution per unit copper adsorption (mol/dm^3). Vertical axis: proton release. Horizontal axis: Cu binding (mol/dm^3). A. Proton exchange (initial pH: 5.2). B. Proton exchange (initial pH: 2.7). a) Kaolinite; b) bentonite; c) montmorillonite; d) zeolite.