

A HAZAI BENTONITOKRÓL

CSAJÁGHY GÁBOR — EMSZT MIHÁLY — SZEPESI KÁROLY*

Összefoglalás: A dolgozat első része a fontosabb hazai bentonitok montmorillonit-tartalmának mennyiségi meghatározásával foglalkozik. A második rész öt különböző összetételű és eredetű bentonitból előállított tiszta montmorillonit-minta elemzési adatait ismerteti, és megállapítja, hogy tetraéder-rétegben helyettesítés nincs, az oktaéder-rétegben pedig a helyettesítés sztöchiometrikus. A montmorillonit rácsszerkezete kiegyenlített, ezért a báziscseréképesség oka a rácsban levő töltésfelenség nem lehet. Végül megállapítja, hogy a Ca nem vesz részt a montmorillonit kristályrácsának a felépítésében.

Ma már alig lehet áttekinteni az iparnak azokat a területeit, amelyekben a bentonitot felhasználják. A millió tonnás nagyságrendű évi világtermelés legnagyobb fogyasztója az öntödei, az olaj- és a mélyfúróipar. Egyre növekvő mennyiségben használja az építőipar s ezen belül különösen a mélyépítés. Alkalmazzák a kerámiai-, festék-, gumi-, műanyag-, papír-, kozmetikai-, gyógyszer- és elektromosiparban, a mezőgazdaságban, használják víztisztításra, flotálásra, és újabban kezdik bevezetni a legkorábbi iparba, az ún. atomerőiparba is.

A bentonitot a montmorillonit-tartalma teszi alkalmassá erre a hatalmas méretű és sokirányú felhasználásra. A montmorillonit ugyanis a hordozója azoknak a jellegzetes „bentonit-tulajdonságoknak a k” (száraz és nedves kötőképesség, kolloid diszpergálhatóság, ioncseréképesség, adszorpcióképesség, duzzadás, víztartóképesség, tixotropia, plaszticitás, viszkozitás), amelyek a bentonitok gyakorlati felhasználását elsősorban megszabják. Természetesen gyakorlati szempontból nem közömbös, hogy a montmorilloniton kívül mennyi és milyen ásványos elegyrészek vannak a bentonitban, azonban montmorillonitot nem tartalmazó kőzetekből olyan terméket, amely a fenti tulajdonságok tekintetében a bentonitot megközelítené, semmiféle kémiai vagy fizikai kezeléssel ipari méretekben előállítani nem lehet.

Nem kétséges tehát, hogy bentonitjaink felhasználhatóságát messzemenően megszabó montmorillonit-tartalom mennyiségi ismeretének nagy gyakorlati jelentősége van. A bentonitok montmorillonit-tartalmának mennyiségi meghatározása azonban nem könnyű feladat. Az optikai mikroszkóp a részecskék kolloid mérete miatt nem jöhet számításba. Nem alkalmas a mennyiségi meghatározásra az elektronmikroszkóp sem. A minőségi meghatározásokra kitűnően felhasználható röntgenfelvételek mennyiségi kiértékeléséhez túlságosan sok hiba tapad. Ugyanez érvényes a differenciális termikus vizsgálatokra is. A két utóbbi módszert a kémiai elemzések helyesen értelmezett adataival kiegészítve, esetleg jobb eredményt kaphatunk.

Szedleckij [1] a kolloid méreteket megközelítő vagy azokat elérő ásványokat függetlenül attól, hogy amorfok, félig kristályosak vagy kristályosak, találóan kolloid-diszperz ásványoknak nevezi. Ezek az ásványok kolloid mivoltuk miatt egymás-

* Előadták a Földtani Társulat 1956. VI. 6-i szakülésén.

hoz sok tekintetben hasonlóan viselkednek és kolloid tulajdonságaik alapján a nem kolloid-diszperz ásványoktól könnyen elválaszthatók.

A montmorillonit kristályrendszeri helye és kristályszerkezete még máig sincs teljesen tisztázva. Azt azonban biztosan tudjuk, hogy a montmorillonitnak sajátos, a többi kolloid-diszperz ásványétól eltérő szerkezete van. Ezt az elektronmikroszkópos felvételeken kívül főleg a röntgenvizsgálatok, termikus elemzések, és amint azt a későbbiekben is látni fogjuk, a kémiai elemzések adatai bizonyítják. Nyilvánvaló, hogy ennek a szerkezeti különbségnek az ásvány valamilyen kolloidkémiai tulajdonságában — esetleg többen is — jelentkeznie kell. Elvileg tehát meg van a lehetősége annak, hogy ezen az alapon a többi kolloid-diszperz ásványtól elváljunk.

Más megfontolásból kiindulva, de lényegileg ezt az elvi lehetőséget aknázza ki az alkáliföldfém-bentonitok montmorillonit-tartalmának a mennyiségi meghatározására kidolgozott Buzágh—Szepesti-féle eljárás [2].

Ennek lényege röviden a következő: az alkáliföldfém-bentonitok olyan alkálifém elektrolitokkal, amelyeknek anionja az alkáliföldfémekkel oldhatatlan csapadékot ad, alkálifém-bentonittá alakíthatók át. Az átalakításra legalkalmasabb a NaF és a Na_2CO_3 . Ha az átalakításra használt elektrolitot optimális mennyiségben alkalmazzuk, akkor vízzel felvéve olyan állandó szuszpenziót kapunk, amely vízfürdőn történő beszáritás után sem veszíti el a peptizálhatóságát. A nátrium-montmorillonit annyira hidrofíli, hogy még vízelvonó szerek, pl. 1 : 1 hígítású alkohol jelenlétében is maradék nélkül peptizálható és a kapott szuszpenzióból nem túl nagy fordulatszámú centrifugálással sem lehet leülepedíteni. Ugyanez nem mondható el a bentonitok többi kolloid-diszperz ásványaira. Buzágh és Szepesti számos kísérlettel kimutatták, hogy a kaolinit-, illit- és kovasav-szól hasonló módon kezelve elveszíti peptizálhatóságát és szuszpenziója alkoholos oldatból teljesen kicsentrifugálható.

Ha alkáliföldfém-bentonitot optimális mennyiségű Na_2CO_3 - vagy NaF-oldattal vízfürdőn szárazra párologtatva nátrium-bentonittá alakítunk s utána 1 : 1 hígítású alkoholos oldatban szuszpendálunk, centrifugálás után csak a nátrium-montmorillonit marad szuszpenzióban. Ha ezt a szuszpenziót az üledékről leöntjük és szárazra párologtjuk, nátrium-montmorillonitból álló filmet nyerünk, amelyet lemérve és a bemért anyagra számítva, a bentonit montmorillonit-tartalmát kapjuk nátrium-montmorillonitban kifejezve.

Pontos, hogy az átalakításra használt Na_2CO_3 , illetve NaF mennyisége optimális legyen. Ugyanis, ha ennél kevesebb, akkor az átalakulás nem lesz tökéletes, mert a teljes átalakításhoz az elektrolit csekély feleslege szükséges. A túlságosan sok elektrolit hatására pedig már a nátrium-montmorillonit is koagulál, és a centrifugálás alkalmával a meddő részbe kerül.

Az optimális elektrolit-mennyiséget oly módon határozzuk meg, hogy 1 g anyagot növekvő töménységű Na_2CO_3 - vagy NaF-oldattal vízfürdőn szárazra párologtatunk és a bepárolt maradékból 2—5%-os szuszpenziót készítve, Ostwald-féle viszkoziméterrel megmérjük a viszkozitását. Az az elektrolit-mennyiség, amellyel a legnagyobb viszkozitás-értéket kapjuk, megadja az átalakításhoz szükséges optimális mennyiséget. Mivel a viszkozitást elsősorban az anyag montmorillonit-tartalma szabja meg, a kapott értékből a várható montmorillonit-tartalomra is következtethetünk, és a módszert — különösen egy előforduláson belül — a bentonitok montmorillonit-tartalmának felkvantitatív meghatározására is felhasználhatjuk.

Ezt az eljárást használtuk fel fontosabb hazai bentonit-előfordulásaink montmorillonit-tartalmának mennyiségi meghatározására. Úgy véljük, hogy a számos típusos egyedi- és átlagminta vizsgálati eredménye alapján, most már nemcsak a bentonit-, hanem a montmorillonit-vagyonunkról is helyesebb képet kaphatunk.

A vizsgálati eredményeket az I. sz. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban a montmorillonit százalékos mennyiségén kívül feltüntettük a vizsgált minták viszkozitás- és tixotropiaértékeit is. A viszkozitást optimális szódataralom mellett Ostwald-féle viszkoziméterrel mértük 2%-os szuszpenzióban. A készülék vízhártya

I. táblázat

Lelőhely	Gyűjtő neve	Montmorillonit tartalom %	Viszkózitás		Tixotrópia	
			Optim. szódatar. %	Lefolyási idő mp	Hígítási arány	Dermedési idő perc
Komlóská, sárgászöld széteső bentonit, új altáró, 62 m.	Székyné	50	5,5	27,4"	1:14	60'
Ugyanaz, új altáró 62 m. É-i oldal, talpmagasság 1 m.	"	55	5,5	34,3"	1:14	60'
Ugyanaz, hófehér széteső, új altáró É-i oldal. 70 m.	"	51	5,5	32,4"	1:14	3'
Ugyanaz, zöld bentonit, új altáró, bejáratról 109 m.	"	66	5,5	46,3"	1:19	75'
Ugyanaz, hófehér bentonit, szét nem eső, Mária tó	"	42	6,0	28,6"	1:9	13'
Végaradó, III sz. fúrás, IX. sz. minta, 22,02—26,62 m.	Frits J.	63	9,0	48,7"	1:19	50'
Ugyanaz, X. sz. minta 26,62—28,69 m.	" "	73	8,0	50,4"	1:19	15'
Ugyanaz, XI. sz. minta 28,69—50,98 m.	" "	77	10,0	66,4"	1:19	1'
Ugyanaz, XII. sz. minta 50,98—52,93 m.	" "	80	8,5	73,8"	1:19	2'
Ugyanaz, XIII. sz. minta 52,93—58,50 m.	" "	73	8,5	53,1"	1:19	7'
Budatétény, felső szint átlag	Szabó I.	81	6,5	49,8"	1:19	3'
Ugyanaz, középső szint átlag	" "	57	5,5	29,4"	1:19	15'
Ugyanaz, alsó szint átlag	" "	86	8,5	53,5"	1:19	2'
Istenmezeje, felső szint átlag	Szentes F.	66	4,5	35,0"	1:14	30'
Ugyanaz, alsó szint átlag	" "	84	5,0	48,0"	1:14	1'
Bánd, fehér bentonitminta	Csillagné	30	4,5	20,9"	1:5	8'
Mád—Koldu, fehér színű bentonit	Frits J.	18	4,0	23,2"	1:5	15'
Ugyanaz, zöld színű bentonit, 2. sz. minta	" "	48	3,0	43,1"	1:14	40'
Ugyanaz, minta a papír kaolin fekéjéből, XVI. akna	Reich I.	50	3,0	39,0"	1:14	40'
Ugyanaz, I. telep vágataiból 1. sz. minta, sárga	Varga Gy.	51	3,5	42,6"	1:14	90'
Ugyanaz, 2. sz. minta, sárgásbarna	" "	51	3,5	43,6"	1:14	90'—
Ugyanaz, 3. sz. minta, fehér	" "	43	3,0	38,0"	1:14	90'—
Ugyanaz, 4. sz. minta, fehér	" "	41	3,5	39,2"	1:14	90'—
Ugyanaz, 5. sz. minta, sárga	" "	47	3,5	34,7"	1:14	90'—
Ugyanaz, 6. sz. minta, fehér	" "	34	2,5	38,5"	1:14	90'—
Ugyanaz, 7. sz. minta, sárga	" "	37	2,5	34,5"	1:9	120'

C°-on 18,5 másodperc volt. A tixotróp megszilárdulás idejét a táblázatban megadott különböző hígítások mellett normális méretű kémcsőben határoztuk meg.

A táblázatból megállapítható, hogy a tixotróp megszilárdulás ideje és főleg a viszkozitás értékei — különösen egy előforduláson belül — eléggé jól követik a minták montmorillonit-tartalmát. Természetesen a bentonitok egyéb ásványos elegyrészei többé-kevésbé befolyásolják a montmorillonit rheológiai sajátosságait. Nem mindegy pl., hogy kvarc, vagy pedig kovasav-gél van a bentonitban a montmorillonit mellett.

Felmerült olyan vélemény, hogy a Buzágh—Szepesi-féle eljárás nem alkalmas a bentonitok montmorillonit-tartalmának mennyiségi meghatározására, ennél fogva helytelen lenne eredményeinket a készletbecsléseknél figyelembe venni. Arra gondoltunk, hogy ha a használt módszer helyes, akkor bármennyire is eltérő a kiindulási anyagok ásványos összetétele, a belőlük előállított montmorillonitok kémiai összetételében számszerűen is jellemezhető azonosságot fogunk találni. Ezért a módszer felhasználásával különböző eredetű és összetételű bentonitokból tiszta montmorillonit-készítményeket állítottunk elő és a kapott terméket megelemeztük. Az elemzési adatokból érdekesnek látszó következtetéseket lehetett levonni a megvizsgált montmorillonitok összetételére és szerkezetére nézve.

Mielőtt ezek ismertetésére rátérnénk, röviden összefoglaljuk a montmorillonit szerkezetére és kémiai tulajdonságaira vonatkozó legismertebb feltevéseket. A montmorillonit nevet 1847-ben Damour és Salvétat javasolta a franciaországi Montmorillonból származó következő összetételű agyagra [3]:

SiO ₂	49,40 %
Al ₂ O ₃	19,70 "
Fe ₂ O ₃	0,80 "
MgO	0,27 "
CaO	1,50 "
Na ₂ O + K ₂ O	1,50 "
H ₂ O	25,67 "
	98,84 %

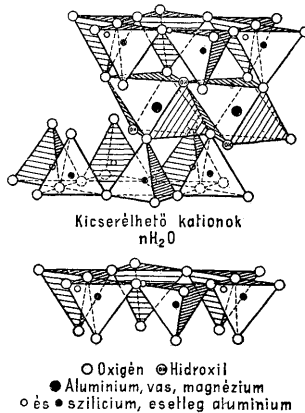
Később ezt az anyagot Le Chatelier is tanulmányozta és a $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aqua}$ formulát adta neki, amelyet azután Dana is átvett. A fenti elemzési adatokból számított értékek elég jól megközelítik Le Chatelier képletét, a kovasav kissé több, az alumínium pedig kissé kevesebb, mint amennyi a képletnek megfelel.

Az utóbbi 2—3 évtized folyamán a kiváló kutatók egész sora tanulmányozta a montmorillonit kristálykémiai szerkezetét. A szerkezetvizsgálatokra kitűnően használható röntgenelemzésnél a montmorillonit esetében nagy nehézséget okoz az a körülmény, hogy a montmorillonit kristályai rendkívül aprószeműek, róluk egy-kristály-felvételt készíteni nem lehet, ezért csak a Debye—Scherrer porfelvételi módszerrel vizsgálhatók. Szerkezetük felderítésénél, mint Nemecc [4] írja, rendszerint azt a módot szokás követni, hogy a pordiagram első vonaláról, vagy az első vonalak (legkisebb θ -szögű vonalak) egyik erősebbjéről más kristályokkal kapcsolatban szerzett tapasztalatok alapján feltételezik, hogy az a (001) reflexióhoz tartozik. Ebből a síkháló távolságok számításával meg lehet határozni a feltételezett elemi cella méreteit, amelyben az atomok helyzetét a rokonszerkezetű szilikátok analógiája, a kémiai összetétel, továbbá fizikai állandók, termikus bomlási jelenségek figyelembevételével „posztulálják”.

A lényegében ma is legáltalánosabban elfogadott elmélet alapját 1933-ban Hofman, Endell és Wilm [5] rakta le, majd később többen módosították. E szerint a montmorillonit-szerkezet pirofillit rétegekből épül fel, azonban a hármas

rétegek komplexumok rendezettsége csupán abból áll, hogy egymással párhuzamosan helyezkednek el, különben egymáshoz képest statisztikusan rendezetlenek. A kötegek közötti távolság a beékelődő vízmolekulák számától függően kb. 9,6—20 Å között változik. A kötegek között nemcsak víz, hanem különféle kationok, sőt szerves molekulák is helyet foglalhatnak.

Maga a hármas rétegek komplexum Al-oktaéderrétegből áll, amelyet két Si-tetraéderréteg fog közre. A Si-tetraéderek és az Al-oktaéderek közös O-atomokon keresztül



1. ábra. A montmorillonit rácsszerkezete Hofmann, Endell, Wilm [5], Marshall [10] és Hendricks [11] szerint. (Grim [12] után). — Lattice structure of montmorillonite after Endell, Hoffmann, Wilm [5], Marshall [10] and Hendricks [11], as shown by Grim [12]

kapcsolódnak egymáshoz. Ezt az Earley, Osthaus és Milne [6] által „szendvics-szerkezetnek” nevezett elrendezést a következő kristálykémiail formula érzékíti: $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2 \cdot nH_2O$.

Az elméleti formulának megfelelő montmorillonit azonban a természetben nem fordul elő. Ross és Hendricks [3] összefoglaló klasszikus tanulmányában, azonkívül számos kutató munkájában közölt nagyszámú elemzés tanúsága szerint a montmorillonit mindig tartalmaz több-kevesebb vasat, magnéziumot, kalciumot, nátriumot stb. Ezeknek a kationoknak egy része kétségkívül a rácsszerkezetbe beépítve fordul elő, egy része pedig kicserélhető pozícióban van. Általában azt tételezik fel, hogy a tetraéderrétegben a Si^{4+} -ot részben Al^{3+} , és az oktaéderrétegben az Al^{3+} -ot részben Fe^{3+} és Mg^{2+} helyettesíti. Ha a tetraéderrétegben 1 atom négyértékű Si helyébe 1 atom háromértékű Al kerül, az O-atomok negatív töltéséből egy feleslegben marad. Ugyanez történik az oktaéderrétegben is, amikor 1 atom háromértékű Al-ot 1 atom kétértékű Mg helyettesít.

Ez a gondolat azért volt olyan tetszetős és azért terjedt el az egész világon a szakirodalomban, mivel kitűnő magyarázatot adott a montmorillonit kationcsere-képességére nézve. A kationcsere-képesség gyakorlati szempontból a montmorillonit

egyik legfontosabb tulajdonsága és abból áll, hogy a montmorillonit vizes oldatból különféle kationokat tud adszorbeálni és kicserélhető állapotban tartani. A zeolithoz és permutithoz hasonlóan, másfajta kationt tartalmazó oldattal az előzőleg adszorbeált kationt ki lehet cserélni. Kézenfekvő volt az a feltevés, hogy a pozitív töltésű kationokat azért tudja a montmorillonit megkötni, mivel negatív töltésfeleslege van, amely a fentiekben ismertetett módon, a rácsban történt helyettesítés következtében jött létre.

A helyettesítés okozta kationcsereképesség azonban nem igazolható szabatos kísérletekkel. Ha a kationcsereképesség oka a helyettesítés okozta töltésfelesleg lenne, akkor a kicserélhető pozícióban levő kationok mennyiségének szigorúan követni kellene a helyettesítés mértékét. Irodalmi adatok szerint a valóságban ez soha sincs így. Ezért többen tagadják azt a feltevést, hogy a rácson belüli helyettesítés és a kationcserekapacitás között összefüggés lenne. Johnson [7] a kationcsereképesség okát az ún. „tört kötésekkel” magyarázza. Szerinte az *a*- és *b*-tengely irányában a montmorillonit kristálykák oldallapjainak a felületén az Si-O, Al-O és Al-OH láncok megszakadnak és az ily módon keletkezett széttört kötések tartják lekötve a kicserélhető pozícióban levő kationokat.

A Hofmann—Erdell—Wilm-szerkezettel (továbbiakban HEW) nem hozható összhangba a montmorillonit termikus viselkedése sem. A montmorillonit hevítéskor három részletben veszíti el vizét s ennek megfelelően DTA görbéjén három endoterm csúcs jelentkezik. Az első aránylag alacsony hőmérsékleten, 300 °C alatt jelenik meg és feltehetően a hármas rétegek komplexumok közé beékelődő vízmolekulák eltávolásával függ össze. Ezenkívül még két endoterm csúcs figyelhető meg: az egyik a kb. 6—700 °C, a másik a 8—900 °C közötti hőmérsékleten leszakadó OH-csoportoktól származtatható. Az eredeti HEW-szerkezet csak az oktaéderrétegben tüntet fel OH-csoportokat, és nehezen képzelhető el, hogy ezek két élesen elkülönülő lépcsőben szakadnak le a hevítés folyamán. McConeil [8] feltételezi, hogy a 8—900 °C-on mutatkozó endoterm csúcs a tetraéderrétegben helyet foglaló hidroxil-gyököktől származik. Szerinte a tetraéderrétegben — hasonlóan a hidrogránáthoz — az SiO₄-tetraédereket részben (OH)₄-tetraéderek helyettesítik, vagy pedig az OH-ionok Al társaságában Si-ionokat helyettesítenek.

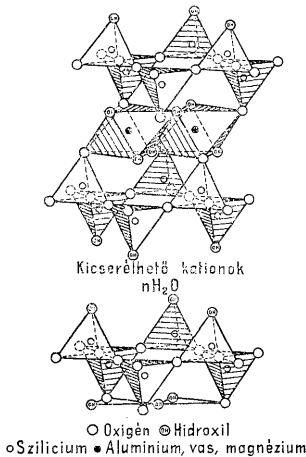
A HEW-szerkezet és a kísérleti adatok között nemcsak a vízleadás módjában, hanem a felszabaduló víz mennyiségében is ellentmondás mutatkozik. Az izomorf helyettesítéseket figyelmen kívül hagyva, a HEW-szerkezetnek megfelelő formula: Si₄O₁₀(OH)₂Al₂ · nH₂O, vagy a régi jelölésmódot használva: 4 SiO₂ · Al₂O₃ · H₂O + nH₂O. Tehát a montmorillonit kristályrácsában minden 4 SiO₂ · Al₂O₃ csoportra egy molekula szerkezeti víz jut. Azonban a nagyszámú elemzési adatok tanúsága szerint a montmorillonit ennél mindig több vizet tartalmaz.

Erdellman és Favejee [9] 1940-ben olyan szerkezeti megoldást javasoltak, amely szerintük nemcsak a kísérletileg talált víztöbblet megmagyarázására alkalmas, hanem belőle az ásvány jellegzetes fizikai-kémiai tulajdonságai úgyszólván leolvashatók. Lényegileg megtartják a HEW-szerkezetet, csupán a tetraéderréteg elrendeződését változtatják meg oly módon, hogy minden második tetraéder csúcsa nem befelé az oktaéderréteg felé, hanem kifelé az ellenkező irányba néz.

A kifelé mutató tetraéderek csúcsán oxigén helyett OH van. Ugyancsak OH-csoportok foglalják el az Al-oktaéderek azon csúcsait, amelyek nem közösek a Si-tetraéderekkel. Az Erdellman és Favejee által javasolt szerkezetnek az Al₂[(OH)₄Si₄O₈(OH)₂] formula felel meg.

E szerint az elgondolás szerint a (001)-lap a Si-ionokhoz kötött OH-ionok széles hálójával van borítva, amely erős polarizáló hatást gyakorol a vízre és más poláros molekulákra. Ez magyarázza meg a montmorillonit adszorpciós tulajdonságait. Erdell-

man és Favejee szerint a báziscsere oka az, hogy az $\text{Si}(\text{OH})$ konfiguráció olyan mint egy oldhatatlan gyenge savé, amely „sóka t” képes alkotni, vagy másképpen kifejezve, képes H-ionokat bázisokra kicserélni. Ennek az igen figyelemre méltó hipotézisnek az a hibája, hogy több OH-csoportot tételez fel, mint amennyit a montmorillonitok báziscserekapacitása megkövetel. Ezért újabban Edelman az eredeti elgondolást úgy módosította, hogy a tetraédereknek csupán mintegy 20%-a van kifelé fordítva.



2. ábra. A montmorillonit rácsszerkezete Edelman és Favejee [9] szerint (Grim [12] után). — Lattice structure of montmorillonite according to Edelman and Favejee [9], as shown by Grim [12].

Visszatérve saját kísérleteinkre, mint már említettük, különböző genetikájú és különböző összetételű bentonitokból tiszta montmorillonit készítményeket állítottunk elő. A kísérletekhez használt eredeti bentonitminták elemzési eredményeit a II. sz. táblázatban foglaltuk össze.

Az elemzési adatok légszáraz mintára vonatkoznak. Az ún. mínusz vizet a szilikát-elemzéséknél szokásos 110°C helyett 300°C -on határoztuk meg, mivel montmorillonit esetében az adszorpciós víz a rácsszerkezetbe beépített víztől ezen a hőfokon jobban elválasztható. A minták kémiai összetétele nagy eltéréseket mutat. Az istenmezejei és különösen a komlóskai minta nagy SiO_2 felesleget tartalmaz.

A II. sz. táblázatban feltüntetett mintákból Na-montmorillonitokat állítottunk elő. Az előállításához az alapot a bentonitok montmorillonit-tartalmának mennyiségi meghatározására használt Buzágh—Szepesi-eljárás szolgáltatta. Az istenmezejei és a komlóskai bentonitból előállított készítményeket még külön tisztítani kellett, mert kevés SiO_2 felesleget tartalmaztak. Ezután a Na-montmorillonitokat 0,1 normál sósavval H-montmorillonitokká alakítottuk át. A különböző kötésben jelenlevő H_2O pontos meghatározásának analitikai nehézségei voltak, amit még a mintákban levő

II. táblázat

	Komlóska, Mária táró %	Végardó II. sz. fúrás %	Budatétény, felső szint átlaga %	Istenmezeje, felső szint átlaga %	USA Wyoming, National Standard %
Si ₂ O ₃	77,39	54,96	50,26	61,49	57,23
TiO ₂	0,03	0,17	0,35	0,12	0,17
Al ₂ O ₃	9,35	18,07	17,21	14,15	19,23
Fe ₂ O ₃	1,01	1,97	2,63	1,62	3,21
FeO	0,08	0,19	0,16	0,85	0,36
MgO	0,76	2,91	4,71	2,95	2,18
MnO	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
CaO	0,57	1,63	2,08	1,87	1,27
Na ₂ O	0,21	0,27	0,14	0,25	2,43
K ₂ O	0,87	0,51	0,09	0,61	0,39
H ₂ O —300 C°	7,24	15,34	17,93	11,85	7,86
H ₂ O +300 C°	2,36	3,92	4,49	4,05	4,94
F ₂ O ₃	0,04	0,14	0,18	0,07	0,05
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,47	0,20
SO ₂	0,00	0,03	0,01	0,00	0,74
S	0,00	0,50	0,00	0,20	0,00
—O	99,92 0,00	100,63 0,25	100,24 0,00	100,65 0,10	100,27 0,00
	99,92	100,38	100,24	100,55	100,27

kevés szerves anyag is fokozott, ezért Marshall [10] példáját követve, a H-montmorillonitokat 1000 C°-on kiizzítottuk és az ily módon kapott teljesen dehidratált anyagokat elemeztük meg.

A helyettesítéseket figyelmen kívül hagyva, az ideális montmorillonit formulája Si₄Al₂O₁₀(OH)₂ alakban írható. Ez teljesen dehidratált állapotban a következő általános formulát adja: Si₄Al₂O₁₁. Mivel a kiizzított mintáknál az elemzési bizonytalanságok egy része kicsik, ezért azok elemzési adatai egymással is és a fenti általános formulával is jobban összehasonlíthatók. Az így előkészített H-montmorillonitok elemzési eredményeit a III. táblázatban foglaltuk össze. A wyomingi mintát nem alakítottuk át H-montmorillonitá, tehát ez Na-montmorillonit.

III. táblázat

	Komlóska, Mária táró %	Végardó III. sz. fúrás %	Budatétény felső szint %	Istenmezeje felső szint %	USA Wyoming, Nat. Standard %
SiO ₂	68,86	68,61	68,08	68,69	65,89
TiO ₂	0,13	0,15	0,21	0,06	0,13
Al ₂ O ₃	25,66	24,85	23,04	22,66	23,99
Fe ₂ O ₃	2,13	2,76	3,78	3,26	4,10
MgO	2,81	3,40	4,96	4,98	2,66
CaO	0,62	0,50	0,08	0,59	0,24
Na ₂ O	0,39	0,13	0,10	0,19	3,09
K ₂ O	0,09	0,08	0,01	0,08	0,08
	100,59	100,48	100,26	100,51	100,18

Úgy gondoljuk, hogy a montmorillonit kristályrácsának a felépítésében a III. táblázatban feltüntetett alkotórészek közül csak a Si, Al, Fe és a Mg vesznek részt. Kezdetben a Ti-t is felvettük a rácsot felépítő elemek közé, de később elhagytuk, mert ha a Ti is az építő elemek között lenne, akkor a másik négy elemmel együtt fel kellett volna dúsulnia a montmorillonitban, márpedig a II. és III. táblázat adatait összehasonlítva, ennek éppen az ellenkezője látszik. Ennek a négy elemnek az adatait a III. táblázatból kiemelve és 100%-ra számítva a következő értékeket kapjuk:

IV. táblázat

	Komlóska, Mária tórá %	Végardó, III. sz. fúrás %	Budatétény, felső szint %	Istenmezeje, felső szint %	USA Wyoming Nat. Standard %
SiO ₂	69,30	68,87	68,18	68,97	68,18
Al ₂ O ₃	25,72	24,94	23,07	22,75	24,82
Fe ₂ O ₃	2,14	2,77	3,78	3,27	4,24
MgO	2,83	3,41	4,97	5,00	2,75
	99,99	99,99	100,00	99,99	99,99

Ha a IV. táblázat alapján a kísérletileg talált vasat és magnéziumot egyenértékű alumíniumra számítjuk át, és a kapott értékeket hozzáadjuk a kísérletileg talált alumínium értékekhez, és az így módon nyert adatokból számítjuk ki az $Si_{4,00}Al_{2,00}O_{11}$ képletet, akkor a következő eredményeket kapjuk:

Komlóska, Mária tórá	$Si_{4,00}Al_{2,00}O_{11}$
Végardó, III. sz. fúrás	$Si_{3,99}Al_{2,02}O_{11}$
Budatétény, felső szint	$Si_{3,97}Al_{2,04}O_{11}$
Istenmezeje, felső szint	$Si_{4,01}Al_{1,99}O_{11}$
USA Wyoming	$Si_{3,97}Al_{2,04}O_{11}$

Amint látjuk, az elemzésből számított értékek kitűnően megegyeznek az elméleti $Si_{4,00}Al_{2,00}O_{11}$ formulával, különösen ha arra gondolunk, hogy kétszeres alkalom volt kisebb-nagyobb hibát elkövetnünk, nevezetesen a minták kipreparálásánál és magánál az elemzésnél.

Az ismertetett vizsgálati eredményekből néhány fontos következtetést lehet levonni:

A tetraéderrétegben a Si-ot nem helyettesíti sem Al, vagy Al + OH, sem a tetraédereket nem helyettesítik OH-csoportok. Ha a Si-ot Al vagy OH-csoportok helyettesítik, akkor a helyettesítés mértékének megfelelően kevesebb Si-ot kellene az anyagnak tartalmaznia, ezért az elemzési adatokból számított formulában a Si indexének 4-nél kisebbnek kellene lennie.

A kísérletileg talált Mg²⁺-ot és Fe³⁺-ot egyenértékű Al³⁺-ra számítva adtuk hozzá a kísérletileg talált Al³⁺-hoz. Az így kapott Al-értékekből számított Al-indexek függetlenül az anyag összetételétől, illetve a helyettesítés mértékétől, minden mintánál kitűnő megegyezéssel 2-nek adódtak. Ez csakis abban az esetben lehetséges, ha az oktaéderrétegben nem 1 atom Mg²⁺ helyettesít 1 atom Al³⁺-ot, hanem 3 Mg²⁺ helyettesít 2 Al³⁺-ot. Más szóval az oktaéderrétegben a helyettesítés sztöchiometrikus. Ha igaz az a feltevés, hogy a montmorillonit rácsszerkezete a pirofillitével azonos, akkor feltehető, hogy a hidrargillit rétegek helyett részben brucit rétegek vannak.

A montmorillonit rácsszerkezete kiegyenlített, benne helyettesítés okozta töltésfelesleg nincs. Ennél fogva helytelen az az általánosan elterjedt feltevés, hogy a kationcsere oka az a töltésfelesleg, amely azáltal jön létre, hogy a tetraéderrétegben a Si⁴⁺-ot Al³⁺, és az oktaéderrétegben az Al³⁺-ot Mg²⁺ helyettesíti. Ha a kationcserekapesség oka a rácspan való helyettesítés lenne, akkor a báziscserekapacitást pontosan megszabná a helyettesítés mértéke. Ezek szerint az istenmezejei montmorillonit báziscserekapacitásának közel kétszer akkorának kellene lennie, mint a komlóskaiknak, és a nevadói, Montmorillonból származó agyag a montmorillonitnak ezt a legjellegzetesebb tulajdonságát csak elenyésző mértékben mutatná. Természetesen ez lehetetlenség.

A Ca mindig kicserélhető pozícióban van, tehát nem vesz részt a montmorillonit kristályrácsának felépítésében. A III. táblázat elemzési adataiból látható, hogy a báziscserét nem sikerült tökéletesen végrehajtanunk. Minden minta tartalmaz egy kevés Ca-ot, Na-ot és K-ot. A K valószínűleg nem kicserélhető pozícióban van, hanem a készítményben maradt kevés illittól, vagy egyéb szennyezőstől származik. A Na azonban kétségkívül kicserélhető pozícióban van, ennél fogva mértéke annak, hogy mennyire sikerült a kationokat hidrogénre kicserélni. Ha az elemzési adatokat a növekvő Na_2O sorrendjébe osztjuk be, akkor azt látjuk, hogy a CaO mennyisége együtt növekszik a Na_2O mennyiségével. Ahol az egyik a legkisebb, ott a másik is az, és fordítva. Más szóval, ahol jobban sikerült a kationcsere, ott kevesebb a Ca, ahol kevésbé sikerült, ott viszont több.

Ha a III. táblázat adatait a II. táblázatban feltüntetett bentonitminták elemzési eredményeivel összehasonlítjuk, akkor azt látjuk, hogy a budatétényi bentonitmintában volt a legtöbb CaO (2,08%) és mégis ebből nyertük a legkevesebb CaO-ot (0,08%) tartalmazó montmorillonitot, viszont a legkevesebb CaO-ot (0,57%) tartalmazó komlóskai bentonitból a legnagyobb CaO-tartalmú (0,67%) montmorillonitot.

A harmadik bizonyíték, amely azt a feltevést támogatja, hogy a Ca mindig kicserélhető pozícióban van, az a kísérleti tény, hogy az istenmezejei bentonitból előállítottunk olyan montmorillonitot is, amely csak 0,18% CaO-ot tartalmazott. Végeredményben a CaO mennyisége a kísérleti körülményektől függően változott, ami csak akkor lehetséges, ha a Ca nincs a rácsba beépülve. Természetesen a kísérleti körülményeknek olyanoknak kell lenniük, amelyek nem teszik tönkre a montmorillonit kristályrácsát.

TRODALOM — REFERENCES

1. Szedleckij, I. D.: A kolloidok és a kolloid-diszperz ásványok. Zap. Vsesz. Mineral. Obscs. 83. 1954. — 2. Buzágh A.—Szepesi K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 5. 1955. — 3. Ross, C. S.—Hendricks, S. B.: Minerals of the montmorillonite group. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205-B. 1943—44. — 4. Nemecz E.: Szilikátásványok és azok teleptana I. Nehézevegypári Könyvkiadó — 5. Hofmann, U.—K. Edelmann—D. Wilms: Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. Z. Krist. 86. 1933. — 6. Earley, J. W.—B. Osthaus—J. H. Milne: Purification and properties of montmorillonite. Am. Min. 38. 1953. — 7. Johnson, A. L.: Surface area and its effect on exchange capacity of montmorillonite. J. Am. Ceramic Soc. 32. 1949. — 8. McConnell, D.: The crystalline chemistry of montmorillonite. Am. Min. 35. 1950. — 9. Edelman, C. H.—Favejee, J. Ch. L.: On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. Z. Krist. 102. 1940. — 10. Marshall, C. E.: Layer lattices and the base-exchange clays. Z. Krist. 91. 1935. — 11. Hendricks, S. B.: Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. J. Geol. 50. 1942. — 12. Grim, R. E.: Clay Mineralogy. London—New York. 1953.

On Hungarian Bentonites

G. CSAJÁGHY—M. EMSZT—K. SZEPESI

The montmorillonite content of a number of individual and average samples of the more important Hungarian localities was determined.

Pure montmorillonite prepartes were processes from bentonites of different origin and composition. The analysis data of these seem to support the following statements:

1. Si^{4+} in the tetrahedral layer is neither substituted by Al^{3+} , nor by OH^- .
2. In the octahedral layer, 2 Al^{3+} ions are substituted by 3 Mg^{2+} ions rather than one Al^{3+} ion by one Mg^{2+} ion. Thus the substitution is a stoichiometric one. Possibly there is a brucite rather than hydrargyllite layer in the lattice.
3. The montmorillonite lattice is neutral: there is no excess charge caused by substitution. Therefore the ion exchange capacity cannot be due to excess charge caused by the substitution of Si^{4+} by Al^{3+} in the tetrahedral layer and of Al^{3+} by Mg^{2+} in the octahedral layer.
4. Ca^{2+} occupies exchangeable positions throughout, so that it does not participate at all in the constitution of the montmorillonite lattice.

The original bentonite-patterns are shown in Table II, in Tables III and IV the composition of pure montmorillonite produced from them.