

## TANULMÁNY A HAZAI BENTONITOK TERMIKUS VISELKEDÉSÉRŐL

Dr. ac. FÜLDVÁRINÉ VOGI, MÁRIA—KOBLENCZ VERA

**Összefoglalás:** 11 hazai bentonit előfordulás DTA-görbéit, továbbá a bentonitokból nyert tiszta Na-montmorillonit DTA-görbéit tanulmányozva a következő megállapításokat tettük: a DTA-görbék első endoterm csúcsa egyazon előfordulásból származó mintáknál egyforma alakú, de a különböző előfordulásokból származó minták esetében igen változatos. A Mackenzie által említett anomális montmorillonitokat a természetben az említett szerzővel összhangban mi is gyakoribbnak találtuk, mint a típusos montmorillonitot. A tiszta Na-montmorillonitokon végzett vizsgálataink arra utalnak, hogy azok a bentonitok, melyeknél a szerkezeti víz eltávolása 600 C°-nál és 700 C°-nál is jelentkezik, illittel, vagy kaolinittel szennyezettek.

A bentonitok jellemző agyagásványa és az ún. „bentonit-tulajdonságok” főhordozója, mint tudjuk, a montmorillonit. A montmorillonit szerkezete nagyjából tisztázottnak tekinthető, de ennek ellenére lépten-nyomon ellentmondások bukkannak fel. Az ellentmondások megszüntetésének érdekében a szerkezetre vonatkozó elképzelések

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 C°



100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 C°

1. ábra. USA wyomingi bentonit — USA Wyoming bentonite

módosítására javaslatok születnek. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy a montmorillonit szerkezetének és szerkezeti tulajdonságainak finom részleteiben való megismerése terén messze vagyunk a nyugvóponttól.

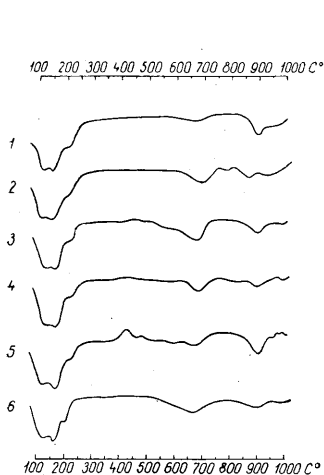
A legutóbbi hetekben érkezett el hozzánk R. C. Mackenzie munkája [1] a montmorillonitok termikus görbéiről. Ebben a munkában a szerző sok új és érdekes megállapítást tesz és sok problémát vet fel. Az elmúlt évek alatt többszáz hazai bentonitminta termikus vizsgálatát

végeztük el és a bentonitok termikus viselkedésére vonatkozóan sok tapasztalati adatot gyűjthettünk. Látva a Mackenzie által felvetett problémákat, úgy gondoljuk, hogy saját adatainkkal is egy lépéssel előre tudjuk vinni a kutatást a problémák megoldása felé.

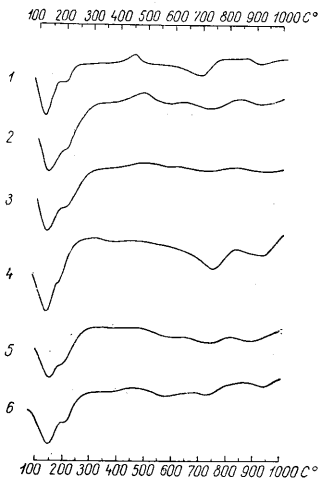
A tiszta és típusos montmorillonit DTA-görbéjén a következő jellegzetes csúcsok láthatók: (1. ábra a Wyomingi Na-bentonitról) Az első csúcs nagy endoterm csúcs, mely szobahőfok és 300 C° között jelentkezik és a rétegrácsok közé adszorbeált vízmolekulák eltávolását jelzi. Erről a csúcsról tudjuk azt, hogy alakja és mérete is sok tényezőtől függ, így függ annak a környezetnek a nedvességi állapotától, ahol a minta volt, függ továbbá a lecsérélhető helyzetben levő kationok minőségétől. A Ca-bentonitoknál pl. a csúcsnak a visszatérő szárán, 200—250 C° körül tarajos hajlata van. Ez valószínűleg a Ca-ionok hidrátburkának a kissé később bekövetkező leszakadásától és a hidrátburok vízmolekuláinak eltávolzásától származik. A Na-montmorillonitok esetében (1. ábra) a csúcs visszatérő szárán nincs külön hajlat. Mackenzie ennek a csúcsnak az alakját és a nagyságát a lecsérélhető helyzetben levő kationokkal a követ-

kezőképpen hozza összefüggésbe: nagy ionátmérőjű, egyértékű ionok, pl. a  $\text{Cs}^+$ , kis, egyszeres csúcsot adnak, kisebb ionátmérőjű egyértékű ionok közepes méretű egyszeres, vagy kettős csúcsot eredményeznek, a kétértékű ionok, továbbá a  $\text{Li}^+$  kettős, esetleg hármas csúcsot adnak.

A második endoterm csúcs, mely a típusos montmorillonitoknál  $700^\circ\text{C}$  körül jelentkezik, a szerkezeti víz eltávozásától származik. Ez a csúcs azonban nem minden bentonitnál jelentkezik  $700^\circ\text{C}$ -nál, így azoknál a montmorillonitoknál, ahol sok Al-



2. ábra. Istenmezejei bentonitok az alsó és felső szint mintáiból — Bentonites of Istenmezeje from the samples of the upper and lower level

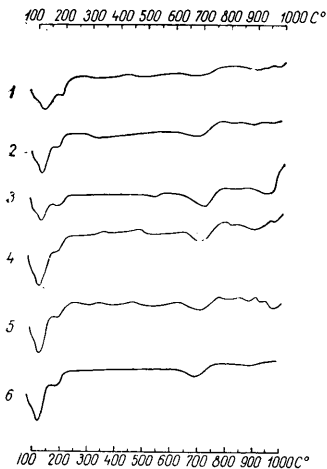


3. ábra. Végardői bentonitok a III. és IX. sz. fúrásokból — Bentonites of Végardő from the borings No. III. and IX.

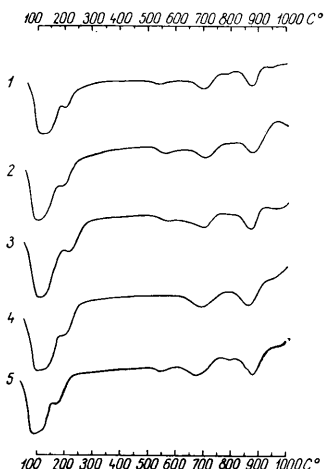
iónt helyettesít Fe az a csúcs már  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  körül is megjelenik, nagy Mg-tartalmú montmorillonitoknál pedig  $600^\circ\text{C}$ -nál. Sok esetben azonban a kémiai összetétel típusos montmorillonitra utalna, a DTA görbén mégsem  $700^\circ\text{C}$  körül jelentkezik a szerkezeti víz elvesztése, hanem  $600^\circ\text{C}$  körül. Az ilyen montmorillonitokat Mackenzie anomális montmorillonitoknak nevezi. Megjegyzi, hogy tapasztalata szerint hazájában (Skócia) sokkal több az anomális montmorillonitot tartalmazó bentonit, mint a típusos. Sok esetben az is tapasztalható, hogy egyes bentonitok DTA-görbéjén mind a  $700^\circ\text{C}$  körüli csúcs, mind a  $600^\circ\text{C}$  körüli csúcs is jelentkezik.

Mackenzie a Ca-bentonitokat K-sóval telítve K-bentonitokká alakította át és azt tapasztalta, hogy a K-bentonitoknál a  $700^\circ\text{C}$  körüli csúcs az alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik. Ebből azt következtette, hogy a lecserélhető helyzetben lévő kationok nemcsak az első csúcs alakját és nagyságát befolyásolják az előbb említett módon, hanem a második csúcs hőmérsékletét is módosítják.

A montmorillonitok termikus görbében 900 °C körül ismét jelentkezik egy endoterm csúcs és ezt követően egy exoterm csúcs is. Mc. Connell úgy gondolta [2], hogy ez az endoterm csúcs is szerkezeti víz távozását jelzi, éspedig oly módon, hogy a tetraéder rétegben levő OH-ionok csak ezen a hőmérsékleten távoznak el. Mivel azonban ez a megállapítás nincsen összhangban a termogravimetriás (T. G.) görbékkel, Mackenzie azt az álláspontot fogadja el, hogy 900 °C-nál az ionoknak a rácsban való átrendeződése először hőelnyelő folyamatot eredményez, majd ezután spinell képződése hőtermelő folyamatban nyilvánul meg.



4. ábra. Komlóskai bentonitok különböző kutató-tárókból — Bentonites of Komlóská from different prospect-holes



5. ábra. Budatétényi bentonitok az I. és II. sz. munkahely mintáiból — Bentonites of Budatétény from the samples of working-place No. I. and II.

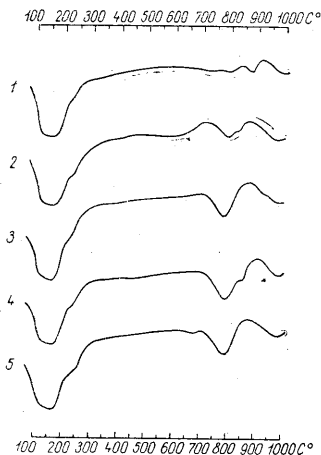
A következőkben összefoglaljuk azokat a megfigyeléseket, melyeket a csúcsok alakulására hazai bentonitokon alkalmunk volt tenni.

Hazai bentonitjaink csaknem kivétel nélkül Ca-bentonitok, vagyis a montmorillonitok lecserélhető helyeiben Ca-ionok vannak.

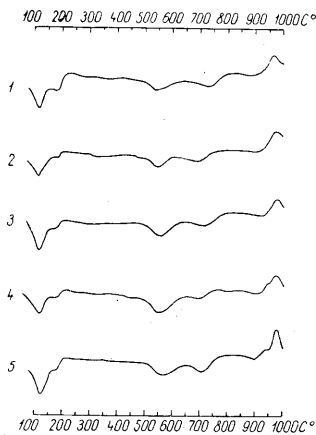
A 2—12. ábrákon 11 lelőhelyről mutatunk be bentonitokról DTA-görbéket. Az első- és talán a szerkezet szempontjából nem is lényegtelen megfigyelés az, hogy az első nagy endoterm csúcs, amely az adszorpciós víz távozásától származik, egyazon lelőhely mintáinál azonos rajzú, de a különböző lelőhelyről származó mintáknál igen szeszélyes alakú és különböző nagyságú. Pl. az istenmezejei bentonitok mindegyikénél a Ca-ra jellemző kis hajlaton kívül a csúcs a nagy maximumnál is kettős (2. ábra). Ugyancsak kettős a gönci bentonitok (8. ábra) első maximuma, de itt a két maximum között nagyobb magasságkülönbség van, mint az előző esetben és a csúcsterület keskenyebb. A nagylóci bentonitok (6. ábra) első csúcsa nem mutat ugyan az előzőkhöz hasonló kettősséget, de a csúcs kiszélesedése a maximum táján ezeket a rajzokat is

jellegzetessé teszi. A budatétényi bentonit (5. ábra) hasonló az előbbihez, mégis a csúcsmaximum kiszélesedésénél a görbe ellentétes irányú. Leginkább hasonlítanak egymáshoz a koldui (7. ábra) és komlóskai bentonitok (4. ábra) kis, hegyes csúcsot mutató görbéi, továbbá az ódörögi (9. ábra) és szőci (10. ábra) bentonitminták DTA-görbéi.

Tapasztalatunk szerint annyira jellemző a lelőhelyre az első csúcsonak a rajza, hogy az általunk feldolgozott lelőhelyről származó mintákat a görbéjük alapján nagy valószínűséggel fel tudjuk ismerni.



6. ábra. Nagylóci bentonitok (dolomit szennyezéssel) az I., II. és III. sz. kutató gödörből — Bentonites of Nagyloc (soiled with dolomite) from the prospect-holes No. I., II. and III.

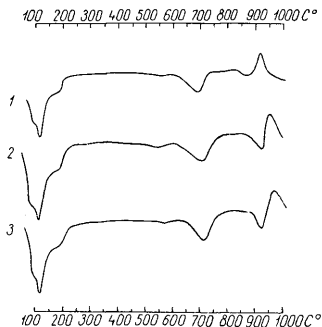


7. ábra. Koldui bentonitok (kaolinnal szennyezve) — Bentonites of Koldu (soiled with kaolinite)

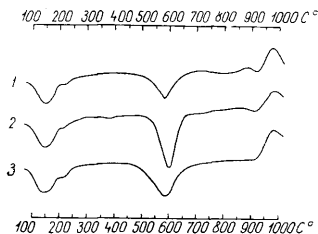
Kérdés most már az, hogy ezt a jellemző alakkülönbséget milyen tényező okozhatja? Nyilvánvalónak látszik, hogy csupán a lecsérélhető helyzetben levő kationoktól a csúcs alakja nem függhet. Mint a későbbiekben látni fogjuk, több bentonit-előfordulásunk mintáiból készített tiszta Na-montmorillonit DTA-görbéjét is megvizsgáltuk és az első csúcs alakjában csak annyi változás tapasztalható, hogy a Na-montmorillonitokban a kalciumra jellemző hajlat elmarad, de a csúcs egyébként megtartja eredeti alakját (1., 13., 14. és 15. ábra). A lehetséges magyarázatot vagy a szemcsenagyság eloszlási viszonyaiban mutatkozó különbözőségben lehet keresni (ezt a kérdést meg kell még vizsgálnunk), vagy pedig abban, hogy az adszorpciós víz kötéseerősségében különbözőség van az egyes bentonitfajtáknál. Megkülönböztetést tehetünk a rétegrácsok közé beépült víz és a felületen megkötött víz között. Ez a kétféleképpen adszorbeált víz nem egyforma erősen tapad az agyaghoz. Ha az egyes bentonit-féleségekben a különbözőképpen adszorbeálódott víz aránya nem egyforma, akkor az első csúcs alakjában mutatkozhatnak különbözőségek. Nagyon valószínű az, hogy végső fokon a bentonitok genetikája és az első csúcs alakja között fogunk összefüggést találni.

A szerkezeti víz eltávozását jelző második csúcstra vonatkozóan a következő megfigyelésekről számolhatunk be:

Megerősítjük Mackenziének azt a megállapítását, hogy a természetben lényegesen gyakoribbak az ún. anomális montmorillonitok, vagyis azok, ahol a szerkezeti víz távozását jelző csúcs nem a szabályos helyen,  $700\text{ C}^\circ$ -nál alakul ki, hanem  $600\text{ C}^\circ$ -nál. Ilyen esetekben gondolunk a DTA-görbe alapján beidellit jelenlétére, azonban tudatában vagyunk annak, hogy egyes kutatók a beidellitnek mint önálló ásványnak a létezését is tagadják. Ennek a csúcsnak az anomáliáira vonatkozóan azokból a vizsgálatokból nyerhetünk támpontokat, melyeket tiszta Na-montmorillonitokon végeztünk.



8. ábra. Gönci bentonitok az V. és VII. sz. fúrásokból — Bentonites of Gönc from the borings No. V. and VII.



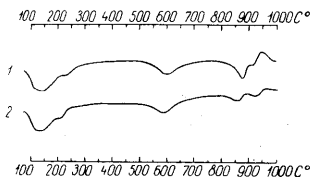
9. ábra. Ódörögd bentonitok (kaolinit szennyezéssel) az V., VI. és VIII. sz. fúrásokból — Bentonites of Ódörögd (soiled with kaolinite) from the borings No. V., VI. and VIII.

Ismeretes, hogy Buzágh professzor és munkatársai kolloidkémiai elven alapuló eljárást dolgoztak ki a tiszta Na-montmorillonitnak bentonitból való előállítására [3]. A Földtani Intézet vegyi laboratóriumában is alkalmaztuk ezt az eljárást és a tisztán előállított Na-, illetve H-montmorillonitok kémiai vizsgálatával Csajághy, Emst és Szepesi a montmorillonitok szerkezetére vonatkozóan vontak le új következtetéseket [4]. Ezeknek a vizsgálatoknak kapcsán alkalmunk volt összehasonlító DTA-vizsgálatokat végezni az egyes bentonitfélésegeken, a belőlük előállított tiszta Na-montmorillonitokon és a Na-montmorillonit kinyerése után visszamaradt kőzetanyagban. A 13., 14. és 15. ábrán az istenmezeji, a mádi és a bándi bentonitok görbéi után közöljük a belőlük Buzágh—Szepesi eljárással nyert Na-montmorillonit görbéjét és végül bemutatjuk az elválasztó eljárás után visszamaradt kőzetanyag DTA-görbéjét is.

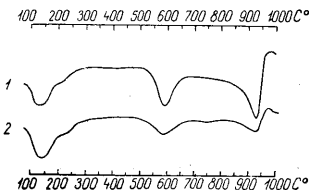
Az összehasonlítást az első csúcstra vonatkozóan már az előbbi tárgyalásnál megtettük. A második, vagyis a szerkezeti víz eltávozását jelző endoterm csúcstra vonatkozóan azt figyelhettük meg, hogy annál a mintánál, ahol az eredeti bentonit típusos, vagyis a második csúcsa  $700\text{ C}^\circ$  körül van (13. ábra), ott Mackenziéhez hasonlóan mi is észleljük, hogy ez a csúcs a Na-montmorillonitnál kevésbé lefelé tolódik. Felvetjük azonban a kérdést, hogy kell-e itt szerkezeti okra gondolnunk és nem arról a

jelenségről van-e itt is szó, amivel a DTA-vizsgálatoknál gyakrabban találkozunk, hogy kis mennyiségű alkáli sók jelenléte a csúcsok hőmérsékletét befolyásolja (pl. dolomit esete [5]).

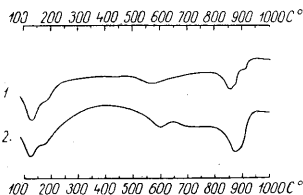
A 14. és 15. ábrán látható bentonitok esetében a Mackenzie által említett azon esettel állunk szemben, ahol 600 C° és 700 C° körül is van endoterm csúcs. Úgy gondoljuk, hogy ezekre az esetekre a mi vizsgálataink megadják a választ. Nyilván-



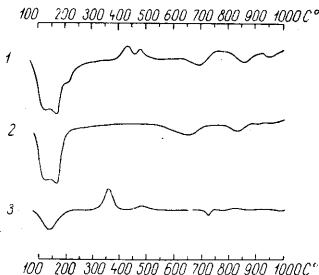
10. ábra. Szőci bentonitok (kalcit szennyezéssel) a 360. sz. fúrásból — Bentonites of Szőc (soiled with calcite) from the boring No. 360.



11. ábra. Herendi bentonitok (kalcit szennyezéssel) a 20. sz. fúrásból — Bentonites of Herend (soiled with calcite) from the boring No. 20.



12. ábra. Mátyóki bentonitok (kalcit szennyezéssel) — Bentonites of Mátyók (soiled with calcite)

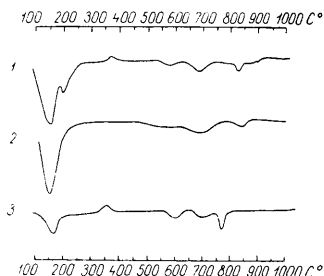


13. ábra. Eredeti istenezejei bentonit (pirit szennyezéssel) (1). Az istenezejei bentonitból kinyert tiszta Na-montmorillonit (2). A visszamaradt kőzetanyag (3). — Original bentonite of Istenezeje (soiled with pyrite) (1). Pure Na-montmorillonite obtained from bentonites of Istenezeje (2). The remaining stone-substance (3).

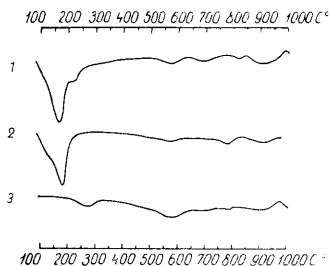
valónak látszik ugyanis a görbéinkből az, hogy ezeknél a mintáknál a 600 C° körüli csúcsot a montmorillonit-hoz keveredett illit, kaolinit (esetleg beidellit?) okozhatja, mert az előállított Na-montmorillonitban ez a csúcs kisebb, mint az eredeti bentonitban, ezzel szemben a visszamaradt kőzetanyagban viszonylag megnövekedve jelentkezik.

A Buzágh — Szepesi-féle eljárás nagy jelentőségét éppen abban látjuk, hogy ennek segítségével mód nyílik arra, hogy a montmorillonitokra vonatkozó tudományos vizsgálatokat szennyezéstől mentes-, vagy legalábbis a szennyezésektől lényegesen megtisztított montmorillonitokon végezhetjük.

A második csúcs helyzete körül kialakult véleménykülönbségek áthidaló megoldását tehát az előbbieik alapján a következőképpen tudnánk adni. A típusos montmorillonitok 700 C° körüli csúcsa alkáli-montmorillonitok esetében a Ca-montmorillonitokhoz képest kevésbé eltolódik az alacsonyabb hőmérsékletek felé. Ennek okát mi a nem teljesen kimosható, visszamaradt alkáli só hatásával indokoljuk. Azon bentonitok esetében, ahol 600 C°-nál és 700 C°-nál is jelentkeznek szerkezeti víz eltávozásától csúcs, úgy gondoljuk, hogy illit, kaolinit, vagy beidellit szennyezéssel kell számolnunk. Kétségtelenül van azonban egy olyan montmorillonit-féleség, éspedig a természetben



14. ábra. Eredeti bándi bentonit (1), Bándi bentonitból nyert tiszta Na-montmorillonit (2). A visszamaradt kőzetanyag (3). — Original bentonite of Bánd (1). Pure Na-montmorillonite gained from bentonite of Bánd (2). The remaining stone-substance (3)



15. ábra. Eredeti mádi bentonit (1). A mádi bentonitból nyert Na-montmorillonit (2). A visszamaradt kőzetanyag (3). — Original bentonite of Mád (1). Na-montmorillonite gained from bentonite from Mád (2). The remaining stone-substance (3)

igen gyakori, melynek a szerkezeti víze 600 C° körül távozik és a kémiai összetétele alapján nontronitra és beidellitre nem gondolhatunk, hanem — mint Mackenzie is rámutat — a montmorillonitokra jellemző vegyi összetétele van.

A montmorillonitok DTA-görbéjén 900 C° körül jelentkező harmadik endoterm csúcsra, továbbá az azt közvetlenül követő exoterm csúcsra az a megjegyzésünk, hogy ezek igen szeszélyesen és változatosan jelentkező csúcsok. Nem egyszer találtunk olyan bentonitmintát, amelynél ezek a csúcsok alig jelentkeztek, más esetben pedig élesen, kifejezetten mutatkoztak. Valószínű, hogy ezeknek a csúcsoknak a megjelenése a minta kristályosodási fokának függvénye.

#### IRODALOM — REFERENCES

1. Mackenzie, R. C.: The montmorillonite differential thermal curve. Bull. Gr. franc. Argiles. IX. 7—15, 1957. — 2. McConnell, D.: The crystal chemistry of montmorillonite. Amer. Mineral. 35. 166—172. 1950. — 3. Buzágh, A.—Szepesi, K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 5. 1955. — 4. Csajághy G.—Emszt M.—Szepesi K.: A hazai bentonitokról. Földtani Közlemény, 87. 274—283. 1957. — 5. Földváriné Vogl, M.—Koblenz, V.: Facteurs de la décomposition thermique des dolomies. Acta geol. Tom. III. Fasc. 1—3. 1955.

**Study on the thermal attitude of Hungarian bentonites**

Dr. ac. M. FÖLDVÁRI-VOGL—V. KOBLENCZ

Examining the 11 DTA curves of the Hungarian bentonite occurrences further the DTA curves of pure Na-montmorillonite gained of the bentonites, we found out the following statements: the first endothermal peak of the DTA curves is of the same form by the samples coming from the identical occurrence but is very varied in case of samples coming from diverse occurrences. The anomal montmorillonites, mentioned by Mackenzie, we also found in accord with the author to be more frequent in nature than the typical montmorillonites. Our examinations, made on pure Na-montmorillonites, are referring to the fact that those bentonites by which the leave of the constitutional water appears by 600 °C and also by 700 °C are soiled with illite or kaolinite.