

Agyagásványok dielektromos állandója

Dr. Juhász Zoltán

(7 ábrával, 5 táblázattal)

Két elektromos töltés között vákuumban mért F_0 erő F -re csökken, ha a két töltés közötti térben nem-vezető anyag, *dielektrikum* van.

$$F_0 = \varepsilon F$$

Az anyagi tulajdonságtól függő ε arányossági tényezőt az anyag *dielektromos állandójának* nevezzük.

Ugyanígy megváltozik a kondenzátorok levegőben mért C_0 kapacitása is, ha a kondenzátor lemezei közé ε dielektromos állandójú anyagot helyezünk:

$$C = \varepsilon C_0$$

Ez utóbbi összefüggés segítségével állapítható meg a különböző anyagok dielektromos állandója a legegyszerűbben.

Az elektromos erő, illetve a kondenzátor kapacitásának dielektrikumban való megváltozása arra vezethető vissza, hogy elektromos erőterben a dielektrikum pozitív és negatív töltései elmozdulnak (dielektromos polarizáció).

A dielektromos polarizáció három részből tevődik össze (ERDEY-GRÚZ, SCHAY, 1964).

1. az *elektronpolarizációból*: az elektromos erőterben az atomok elektronburka deformálódik, tehát a pozitív és negatív töltések középpontja közötti távolság megváltozik, anélkül azonban, hogy a molekulán, illetve kristályon belül az atomok egymáshoz viszonyított távolsága, térbeli elrendezése is megváltozozna;

2. az *atompolarizációból*: a kristályrácsban (ill. molekulában) a külső elektromos tér hatására az atomok egymás közötti távolsága változást szenved, ami a kristály virtuális töltés-középpontjainak térbeli eltolódásával jár együtt;

3. *irányítási polarizációból*: a kristályban (ill. molekulában) már meglévő elektromos dipólusok az elektromos mezőben rendeződnek, ami szintén a pozitív és negatív töltés-középpont egymás közötti távolságának megváltozását idézi elő.

A teljes polarizáció az elektron-, atom- és irányítási-polarizáció összege.

A kristályszerkezetben már meglévő, illetve az elektromos térben keletkezett dipólusok a *dipólusmomentummal*: a pozitív és negatív töltések és azok középpontjai közötti távolság szorzatával jellemezhetők. Minél nagyobb az elektromos töltés és azok egymás közötti távolsága, annál nagyobb az anyag dipólusmomentuma is.

Mind a dielektromos polarizáció, mind a dipólusmomentum vektormennyiség. *Izotrop* dielektrikumban e vektorok iránya egybeesik a térerősség vektorának irányával és nagyságuk — adott anyagoknál — arányos a térerősséggel. *Anizotrop* anyagoknál ellenben a polarizáció nagysága részint a térerősség nagyságától, részint a külső elektromos tér vektorának a kristálytani tengelyekhez viszonyított *irányától* is függ.

A dipólusmomentum és a dielektromos állandó között egyértelmű összefüggés van (MOSOTTI—CLAUSIUS formula):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\mu_i}{E}$$

(ahol ϵ = dielektromos állandó, n = a részecskék száma, μ_i = dipólusmomentum, E = a molekulára ható elektromos tér erőssége).

Ebből következik, hogy az anizotrop kristályok dielektromos állandója is függ az elektromos tér vektorának a kristálytani tengelyre vonatkoztatott irányától.

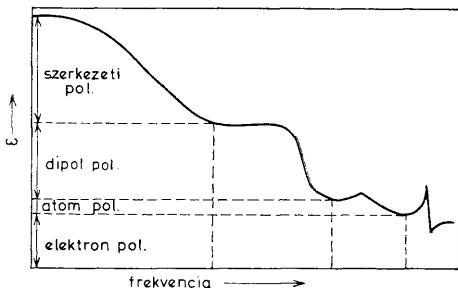
A kristályos szilárd testek esetében (PARHOMENKO, 1965) főleg elektron- és atompolarizációra számíthatunk (ezeknek összege az ún. „eltolódási polarizáció”), mivel csak gáz- és folyékony halmazállapotban van meg annak lehetősége, hogy molekulacsoportok az elektromos tér irányában szabadon elforduljanak, tehát irányítási polarizáció lépjen fel. Az eltolódási polarizáció kialakulása az idő függvénye. Általában az elektronpolarizáció létrejöttének ideje 10^{-13} sec, míg az atompolarizációé 10^{-12} — 10^{-3} sec. Ezért az eltolódási polarizáció és ezen keresztül a kristályos, szilárd testek váltóáramú berendezéssel mért dielektromos állandója is a *frekvencia függvénye*. Nagy frekvenciájú változó térben — mint amilyen a fény is — a dielektromos állandó nagysága csak az elektronpolarizációtól függ és ezért kisebb is, mint a kis frekvencia mellett mért dielektromos állandó. Ha a dielektromos állandót a fény frekvenciájának megfelelő elektromos erőterben határozzuk meg, akkor — MAXWELL-féle elmélet szerint — a dielektromos állandó a törésmutató négyzetével azonos és kizárólag az elektronpolarizációtól függ. Ennél kisebb frekvenciánál az elektronpolarizáció mellett az atompolarizáció is meghatározza a dielektromos állandót, ezért utóbbi nagyobb, mint a törésmutató négyzete.

HOWELL és LICASTRO (1961) a dielektromos állandó változását a frekvencia függvényében az 1. ábrán bemutatott séma szerint ábrázolja, bevezetve az irányítási polarizáción felül (melyet dipól-polarizációnak neveznek és néhány kristályvizet tartalmazó kristálynál leírnak) az ún. *szerkezeti polarizációt* is, melyet az anyagban levő vezető- és félvezető zárványokban a töltések lassú felhalmozódására vezetnek vissza. E töltések a dielektromos állandót jelentősen megnövelik.

Míg az elektronpolarizáció alig változik a hőmérséklettel, addig az atompolarizáció a DEBYE-féle elmélet szerint a *hőmérséklettel* fordítottan arányos. Ezért a legtöbb ásvány dielektromos állandója a hőmérséklet növekedésekor csökken. Hevítés közben az ásványok dielektromos állandójának relatív változását FÖLDVÁRINÉ (1961) vizsgálta dinamikus módszerrel.

A kristályok dielektromos állandója az atomokat összetartó kötőerők természetétől, a rácshibáktól, valamint az elektromos szempontból vett szimmetriájától függ. PARHOMENKO (1965) sokféle ásványtípus dielektromos állandóját vizsgálva rámutat az azonos típusú ásványok fajsúlya, keménysége és a kristály rácsergiája közötti összefüggésekre. A dielektromos állandó mérése az ásványok belső szerkezetének megismerését célzó kutatás egyik fontos eszköze lehet.

Az ásványok dielektromos állandójának meghatározását azonban igen sok tényező megnehezíti. Értékét ugyanis a kristály elektromos térben való hely-



1. ábra. A kristályos anyagok polarizációja HOWELL és LICASTRO szerint

zetén, a mérésnél alkalmazott frekvencián és hőmérsékleten kívül nagymértékben módosítja az ásvány nedvességtartalma, a szennyező ionok mennyisége és minősége, az egyéb jelenlevő ásványokkal való esetleges kölcsönhatások és nem utolsósorban az alkalmazott vizsgálati módszer is. Ezért az irodalmi közleményekben megjelent (azonos ásványokra vonatkozó) dielektromos állandó értékek sokszor jelentősen különböznek egymástól (PARHOMENKO, 1965).

Míg a makroszkópos kristályok, üvegek, kerámiák stb. dielektromos állandójának meghatározása — megfelelő próbatetek kialakításával — viszonylag könnyen keresztülvihető, addig a mikroszkópos, esetleg szubmikroszkópos méretű kristályoké — mint amilyenek az agyagásványok is — már igen nehéz feladat. Az agyagból készített próbatetek ugyanis rendkívül finom kapilláris hálózattal átszőtt pórusos rendszerek, amelyeknek pórusaiban a szemcsék felületi erőinek hatása alatt többé-kevésbé orientált vízmolekulák (adszorpció, kapilláris és „szabad”-víz) helyezkednek el. A csak nehezen eltávolítható és főleg a mérés alatt körülményes módszerekkel távoltartható víz — nagy dielektromos állandója miatt — a viszonylag kis dielektromos állandójú szilikátok meghatározását bizonytalanná teszi. További nehézséget jelent az is, hogy az agyagásványokhoz kötött vízben — a felülethez pontosan meg nem határozható erővel kapcsolódó — ionok és szabad elektrolitok is vannak, melyek a vizsgált anyag vezetőképességét sokszor több nagyságrenddel megnövelik. Az elektromos vezetőképességet és dielektromos állandót a tömörítés mértéke — tehát a rétegen belül az érintkező szemcsék felületének nagysága — is befolyásolja.

Teljesen kiszáritott és szárazon tartott agyagásványok őrlemények dielektromos állandójának mérését a próbatest összenyomásakor (a mintatartóba való préseléskor) fellépő elektromos töltések is pontatlanná teszik.

A nedvesen formázott próbatetek repedés mentes szárítása sokszor megoldhatatlan nehézséget jelent.

Végül rá kell mutatni arra is, hogy az agyagok szennyeződései maguk is többnyire igen finom szemcsék, az agyagásványokkal bensőséges keveréket képeznek, így egymás dielektromos állandóját többé-kevésbé befolyásolják.

I. A kísérleti eljárás leírása

a) A mérés elve

A bevezetőben érintett hibaforrások miatt az agyagok dielektromos állandójának meghatározására kidolgozott eljárás során a következőket kellett figyelembe vennünk:

1. A kristályfelületi és kapilláris víz zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében a vizsgálatot teljesen kiszáritott mintákkal kellett végezni és gondoskodni kellett arról, hogy a minta a mérés alatt a levegőből ne vegyen fel vizet.

2. A mechanikai behatáskor keletkezett töltések, valamint az ásványszemcsék kölcsönös zavaró hatását ki kellett küszöbölni.

3. Az ásványszemcsék érintkezését — a szemcsfelületi vezetés elkerülése érdekében — meg kellett akadályozni.

Ezeket a kívánalmakat úgy elégítettük ki, hogy a finomra porított és teljesen kiszáritott agyagokat olvasztott paraffinban diszpergáltuk, majd a keverékből készített próbatest dielektromos állandóját mértük, szobahőmérsékletre való lehűtés után.

1. Az agyagminta finomra porításakor (60 μ -nél kisebb szemcisékre való őrlés) feltételezhető, hogy a különmemű aggregált ásványszemcsék nagy része egymástól szétválk. A mechanikai feltárással tehát az ásványok kölcsönös zavaró hatása jelentősen csökkenthető.

2. A kiszáritáskor alkalmazott hőmérsékletnek korlátot szab az agyagok szerkezeti vizének eltávozása, ami a kristályszerkezet mélyreható változását idézheti elő. Ezért a száritást nem tanácsos 110 C° fölött végezni. Ezen a hőmérsékleten azonban — különösen a bentonitoknál — az adszorpciós víz egy része még nem távozik el. Tapasztalatunk azonban az volt, hogy ha a bentonitokat paraffinnal együtt melegítjük, akkor a felületi vízmolekulákat az olvadt paraffin kiszorítja és gyakorlatilag teljesen vízmentes ásvány-preparátumot nyerünk. A hidrofób paraffinnal körülvett ásványszemcsék — lehűtés után — már nem képesek ismét vizet felvenni.

3. A paraffin használata nemcsak azért bizonyult előnyösnek, mert a még megengedhető hőmérsékleten a keverék könnyen előállítható (lágypontja viszonylag alacsony) és a lehűtött próbatest is minden nehézség nélkül alakítható, hanem azért is, mert kis dielektromos állandójú anyag lévén, az ásványok dielektromos állandójának meghatározását nem zavarja, az egyes szemcséket egymástól jól szigetelő réteggel elkülöníti, kémiaiilag az agyagásványokkal szemben indergens és az ásványszemcsék felületével is csak kis mértékben lép kölcsönhatásba.

b) A mérés kivitele

A vizsgálandó agyagmintát 60 μ -nál finomabbra való porítás után 110 C°-on két órán át száritottuk és az agyagot közvetlenül a száritószekrényből való kivétel után, tehát még melegen a paraffinba öntöttük. Az agyag/paraffin arányt úgy választottuk meg, hogy a keverék könnyen önthető legyen. Állandó intenzív keverés mellett az elegyet addig melegítettük, amíg a levegő el nem távozott (a habzás meg nem szűnt) és még ezután is 15 percig (ilyenkor előnyös a vákuum-száritószekrény használata), majd olyan szétszedhető formába öntöttük, mellyel 5×80 mm-es korongalakú próbatestek voltak készíthetők. Lassú lehűtés közben az összehúzódó anyagot az öntőnyíláson át meleg keverékkel pótoltuk. Amikor a keverék esetleges egyenetlenségeit csiszolással kijavítottuk (nagyon ügyelve arra, hogy a korong két lapja pontosan párhuzamos legyen). Öntés közben — különösen, ha az öntőforma lapjai függőlegesek — elkerülhetetlen az ásványszemcsék részleges kiülepedése, tehát a próbatest nem homogén. Ezért sablon segítségével a mérőcella átmérőjének megfelelő méretre faragtuk a korong oldalait is (76 mm). A próbatest geometriai méreteit és tömegét lemértük, ebből a próbatest sűrűsége kiszámítható volt.

Ismervé a tiszta ásványminta és a paraffin sűrűségét, a próbatest összetétele (térfogat %-ban) kiszámítható.

A próbatestet ezután a szórt elektromos tér leárnýekolására műanyagból készült gyűrűbe fogtuk és dielektromos állandóját lemértük. Méréseinknél Orion TR—9701 típusú mérőhidat, Orion 1132 típusú oszcillátort, mint áramforrást és Orion 1151 típusú oszcilloszkópot mint null-indikátort hasz-

náltunk. A méréseket 1 Kc frekvencia és 30 V kimenő feszültség alkalmazásával végeztük.

Minden mérést három különböző összetételű próbatesttel végeztük el.

c) *A dielektromos állandó számítása, a mérésadatok értékelése*

Keverékek dielektromos állandójának számítására többféle képletet javasoltak (PARHOMENKO, 1965), melyeknek egy része tapasztalatunk szerint nem volt alkalmas a paraffin-ásványelegyben a tiszta ásvány dielektromos állandójának meghatározására, másik része pedig csak megközelítő eredményt adott. Ezért különböző anyagokból változó összetételű próbatestet készítettünk és lemérve a dielektromos állandójukat, empirikusan állapítottuk meg a koncentráció és a dielektromos állandó közötti összefüggést.

Tapasztalatunk szerint abban a koncentráció-tartományban, melyben a próbatest készítése miatt (egyrésről az önthetőség és megfelelő szilárdság, másrésről a gátolt ülepedés) dolgoznunk kellett, a legjobb eredményt a következő formulával kaptuk:

$$\varepsilon_m = \frac{100 \varepsilon - V_p \varepsilon_p}{V_m}$$

ahol

- ε_m = az ásványminta (keresett) dielektromos állandója,
- ε_p = a tiszta paraffin dielektromos állandója,
- ε = a próbatest dielektromos állandója,
- V_p = a paraffin térfogat-százaléka a próbatestben,
- V_m = az ásványminta térfogat-százaléka a próbatestben.

A próbatest összetételét sűrűsége alapján számítottuk ki:

$$V_m = \frac{\varrho - \varrho_p}{\varrho_m - \varrho_p} \cdot 100$$

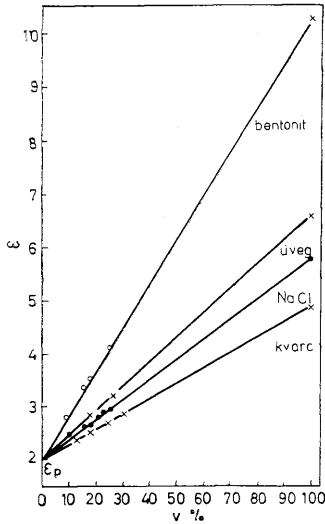
és

$$V_p = 100 - V_m$$

- ϱ = a próbatest sűrűsége,
- ϱ_m = a minta sűrűsége,
- ϱ_p = a paraffin sűrűsége.

Az egyenlet érvényességét a 2. ábrán mutatjuk be, vegytiszta konyhasó, 99,1% SiO₂ tartalmú homokörlemény, előzőleg lemért, majd elporított üveglap és bentonit esetében. Az ábrán feltüntettük a tiszta ($V_m = 100\%$) konyhasó és kvarc irodalmi adatokból vett (NÁRAI-SZABÓ, 1958) értékét, valamint az üveglap dielektromos állandóját is. Meg kell jegyeznünk, hogy a kvarcnál a különböző kristálytani tengelyek irányában mért dielektromos állandó középértékével számoltunk, mivel feltehető, hogy a paraffinban diszpergált kvarc-szemcsék kristálytani tengelyeinek az elektromos tér vektorával bezárt szöge valamennyi lehetséges változatot felveszi, egyenlő valószínűséggel.

Az egyenesek (2. ábra) a $V_m = 0$ tengelyt egy pontban metszik akkor, ha a dielektromos állandó méréseket a próbatest elkészítése után azonos idő múlva végeztük el. Ez a pont a tiszta paraffin látszólagos dielektromos állandója, mely valamivel kisebb, (1,97) mint a ténylegesen mért dielektromos



2. ábra. A próbatest dielektromos állandójának változása az ásványpor mennyiségének függvényében

állandó (2.07). Számításainkat a látszólagos dielektromos állandóval végeztük, melyet több anyagnál ellenőriztünk. Ha a próbatesteket hosszabb ideig állni hagyjuk, akkor általában a dielektromos állandó növekedése tapasztalható. Ennek okát az ásványok és paraffin kölcsönhatásában láttuk, tekintettel arra, hogy ha az ilyen megnövekedett dielektromos állandójú próbatesteket megolvastottuk és újra öntöttük, az eredeti dielektromos állandót kaptuk vissza. (Ha az ásvány dielektromos állandója változott volna meg az állás alatt, akkor újraöntés után is magas értéket kaptunk volna.) A hosszabb ideig pihentetett próbatestek dielektromos állandójára is érvényes a megadott formula, csak hogy ilyenkor ϵ_p látszólagos dielektromos állandó megváltozik. Ezért helyes, ha mindig legalább három különböző összetételű próbatestet készítünk és ϵ_p értékét grafikusán is ellenőrizzük.

Gondosan végrehajtott méréseknél a meghatározás pontossága 5 rel.% alatt van.

d) Ásványkeverékek dielektromos állandója

A legtöbb esetben nem tiszta ásványpreparátum, hanem a kísérő ásványokkal szennyezett kőzetminta áll a méréshez rendelkezésünkre. Ilyenkor a kérészt ásvány dielektromos állandóját az ásványtani összetétel és a szennyeződések dielektromos állandójának ismeretében számítással kell meghatároznunk.

Feltételeztük, hogy ha a porítással olyan fokú feltárást sikerült elérni, hogy a szomszédos ásványszemcsék zavaró hatása megszűnik (aminek veszélye a konglomerátumokban mindig fennáll), akkor a tiszta ásványok dielektromos állandójának meghatározására megadott fenti formula az egyes komponensekre külön-külön is igaz. Ebből viszont az is következik, hogy a keverék dielektromos állandója additíve tevődik össze a tiszta komponensek térfogat-százalékos arányában vett dielektromos állandójából.

A feltevés helyességéről kísérleti úton győződünk meg: különböző ismert (tiszta állapotban lemért) dielektromos állandójú ásványórményeket változó arányban összekevertünk és lemértük a keverékek dielektromos állandóját. Mint a példaként (3. ábra) bemutatott bentonithomok keverékek adataiból is kitűnik, a dielektromos állandók additivitása érvényesnek tekinthető.

A pontos ásványtani összetétel és az egyes szennyező ásványok dielektromos állandójának (melyeket előzetes méréssel kell meghatározni) ismeretében a keresett ásvány dielektromos állandóját tehát a következő képlettel számíthatjuk ki:

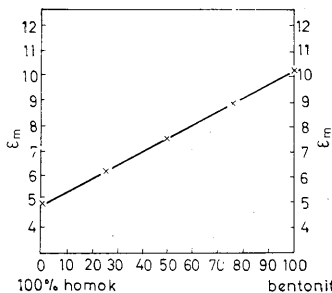
$$\epsilon_{mi} = \epsilon_m - \sum_{i=L}^{i=n} v_i \epsilon_{mi}$$

A számítás menete az I. táblázatból kiolvasható.

A számítás menete a dielektromos állandó megállapításakor — Anyag: bentonit

I. táblázat

Ásványos alkotó	Súly%, m	Sűrűség, g	$\frac{m}{g}$	v ^o	ϵ	$\epsilon \cdot v$
Pirit	0,16	5,00	0,03	0,08	45,80	3,7
Kalcit	1,05	2,70	0,39	1,06	6,50	6,9
Földpát	3,30	2,58	1,28	3,48	5,41	18,8
Kvarc	3,00	2,65	1,13	3,18	4,85	14,9
Krisztobalit	17,90	2,33	7,69	20,90	4,90	102,5
Összesen						146,8
Montmorillonit	72,53	2,78	26,20	71,40		927,2
Összesen	97,94	2,67	36,71	100,00		107,0
Tiszta montmorillonit					13,0	



3. ábra. Bentonit és homok keverékek dielektromos állandója

II. Méréseredmények

A kísérletekhez használt ásványminták ásványos összetételét a röntgen-, termoanalitikai- és kémiai analitikai elemzési adatok összevetésével számítottuk ki. Néhány fontosabb kísérő ásvány dielektromos állandóját tiszta preparátumokkal állapítottuk meg. Az agyagásványok dielektromos állandóját a természetes agyagokra vonatkozó mérésekből, számítás útján határoztuk meg. A mérésadatokat a II. táblázat tartalmazza.

Ásványminták összetétele és mért dielektromos állandója

II. táblázat

Minta száma	Megnevezése	Számbevett ásványos alkotók térf. %										Σ_m
		Mm.	Ka.	Il.	Gl.	Fp.	Q.	Kr.	Pi.	Kc.	Li.	
1.	Istenmezeje-hangyabolyosi bent. felső réteg	57,3	—	—	—	9,2	8,0	23,4	0,2	1,9	—	9,05
2.	Istenmezeje-hangyabolyosi bent. középső réteg	55,7	—	—	—	7,7	9,6	22,9	0,2	3,8	0,1	10,80
3.	Istenmezeje-hangyabolyosi bent. alsó réteg	71,4	—	—	—	3,5	3,1	20,9	0,1	1,1	—	10,70
4.	Pétervásári bentonit sárga típus	60,2	—	—	—	12,4	3,4	22,5	—	1,0	0,5	7,75
5.	Pétervásári bentonit szürke típus	58,6	—	—	—	8,0	4,6	26,5	0,3	1,7	0,3	15,20
6.	Mád-koldúji bentonit	60,0	6,3	—	—	9,4	24,3	—	—	—	—	15,41
7.	Mád-hercegekővesi bentonit	46,6	12,3	—	—	8,9	31,8	—	—	—	0,4	8,05
8.	Mád-holtvölgyi bentonit	47,4	6,8	—	—	12,9	32,8	—	—	—	0,1	11,10
9.	Rátkai bentonit	30,0	16,1	—	—	3,9	49,4	—	—	—	0,6	7,92
10.	Rátkai kaolin	4,0	92,1	—	—	—	3,9	—	—	—	—	7,35
11.	Zetdlitzi kaolin	—	87,0	6,6	—	—	6,4	—	—	—	—	8,21
12.	Sárisápi kaolin	—	65,2	8,4	—	—	26,4	—	—	—	—	11,32
13.	Szegei kaolin	—	92,2	2,2	—	1,5	4,1	—	—	—	—	8,21
14.	Cserszegtomaji agyag	—	69,3	—	—	—	21,4	—	—	—	9,3	5,90
15.	Püszéradványi illit	—	8,0	43,1	—	0,9	46,0	—	—	—	—	6,60
16.	Úrkúti glaukonit	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	10,51
17.	Diósi mosott homok	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	4,85
18.	Székeshérvári aplit	—	—	—	—	67,0	33,0	—	—	—	—	5,20

Mm = montmorillonit Ka = kaolinit Il = illit Gl = glaukonit Fp = földpát Q = kvarc
 Kr = krisztobalit Pi = pirit Kc = kalcit, dolomit Li = limonit

A tiszta agyagásványokra vonatkozó számítások eredményeként a következők voltak megállapíthatók:

a) Montmorillonitok

Ismeretes, hogy a különböző származású montmorillonitok kémiai összetétele és ebből kifolyólag elemi cellájuk töltése nem állandó. A cellaösszetételt különböző módszerekkel lehet kiszámítani, ezek a módszerek egymástól némileg eltérő eredményekre vezetnek.

A montmorillonit cellatöltésének számításánál mi a ténylegesen lemerített és a tiszta montmorillonitra vetített kationcsere kapacitásból, illetve a lecserélt ionok mennyiségéből indultunk ki, majd a cella képletét a montmorillonitra számított kémiai összetétel és a cellatöltés alapján állapítottuk meg. A tokaj-hegvaljai bentonitok esetében a le nem cserélhető K-ionokat a cellatöltéséből levontuk (JUHÁSZ—KAKASYÉ, 1958).

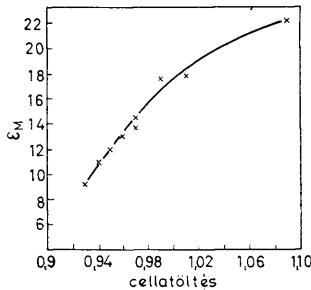
A megvizsgált kilenc hazai bentonit-minta montmorillonitjának összetételét, töltését és dielektromos állandóját a III. táblázatban foglaltuk össze.

Montmorillonitok elemi cellája és számított dielektromos állandója

III. táblázat

Minta száma	Tetraéderez pozícióban		Oktáéderez pozícióban				Inaktív ionok					Cella töltés	ϵ_m
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Nem cserélhető	Cserélhető					
								K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺		
1.	7,52	0,48	2,74	0,34	0,10	1,04	—	0,06	0,39	0,01	0,04	0,95	11,9
2.	7,66	0,34	2,81	0,23	0,07	1,06	—	0,02	0,43	0,03	0,04	0,97	14,4
3.	7,75	0,25	2,91	0,21	0,01	0,95	—	0,15	0,31	0,01	0,03	0,96	13,0
4.	7,94	0,06	2,62	0,30	—	1,19	—	0,21	0,22	0,02	0,05	0,93	9,2
5.	7,98	0,02	2,64	0,36	0,01	1,00	—	0,16	0,28	0,03	0,08	0,99	21,9
6.	7,67	0,33	3,05	0,26	0,03	0,62	—	0,16	0,36	0,04	0,01	1,09	22,2
7.	7,35	0,63	3,38	0,22	—	0,44	0,06	0,10	0,33	0,02	0,01	0,94	11,0
8.	6,90	1,10	2,23	0,39	—	0,18	0,84	0,06	0,45	0,08	0,01	1,01	17,9
9.	7,10	0,90	2,97	0,48	—	0,55	0,43	0,16	0,31	0,02	0,01	0,97	13,8

Bár a megvizsgált minták száma nagyon kevés volt ahhoz, hogy következtetéseket próbáljunk azokból levonni, mégis feltűnő, hogy az elemi cella töltésének növekedésével a montmorillonitok dielektromos állandója egyértelműen növekszik (4. ábra).



4. ábra. A montmorillonitok dielektromos állandója és cellatöltése

b) Kaolinok

A tiszta kaolinitok dielektromos állandója szintén elég széles értékhatárok között változik (IV. táblázat). A viszonylag nagyméretű dickites rátkai kaolin dielektromos állandója kisebb, mint a rosszabbul kristályosodott zettlitzi, ill. sárisápi kaoliné. Utóbbi dielektromos állandója feltűnően magas. Még vizsgálatra szorul, hogy ennek oka a kaolinitban, vagy esetleg a kaolin valamilyen számba nem vett szennyeződésében keresendő.

A szegi kaolin (kaolin-d típus) és a cserszegtomaji kaolin (halloizites) alacsony dielektromos állandójának magyarázatát abban látjuk, hogy kevésbé rendezett szerkezeteknél a töltések lokális kiegyenlítésére nagyobb a lehetőség, mint a jobban kifejezett kristályoknál.

Kaolinitek számított dielektromos állandója

IV. táblázat

Minta száma	Dielektromos állandó	
	eredeti	savazott anyag
10	7,0	6,5
11	8,4	—
12	13,6	7,0
13	8,5	6,1
14	6,1	5,9

Savazás után valamennyi vizsgált minta dielektromos állandója csökkent, jelezvén, hogy a pozitív H-ionok részben a negatív töltésű szilikátrácsba képesek húzódní, ami a kristály permanens dipolus-momentumának és polarizációjának csökkenését eredményezi.

c) Egyéb ásványok

Az V. táblázatban feltüntetett egyéb szilikát és néhány más ásvány dielektromos állandója, valamint a kristályokban uralkodó kötéstípusok jellege, a töltések térbeli elhelyezkedése között analógia állapítható meg.

Egyéb tiszta ásványok számított dielektromos állandója

F. táblázat

Minta száma	Az ásvány megnevezése	Dielektromos állandó
15	Illit	8,9
16	Glaukonit	10,5
17	Kvarc	4,85
18	Földpát	5,41
19	Szfelelit	7,9
20	Pirit	45,5
21	Limonit	6,45
22	Anhidrit	6,5
23	Kalcit	6,95
24	Dolomit	6,73
25	Barit	10,29

III. Kísérletek a bentonit dielektromos állandójának megváltoztatására

A bentonit dielektromos állandóját többféle módszerrel is sikerült mesterségesen megváltoztatnunk:

a) A bentonitot rezgő-malomban különböző ideig szárazon *öröltük*, majd az őrlmények dielektromos állandóját meghatároztuk. A méréseredményeket az 5. ábrán tüntettük fel.

A dielektromos állandó kezdeti növekedése összhangban van azzal a korábbi megállapításunkkal (BARNA, MARSCHALLKO, 1956), mely szerint az őrlés kezdeti szakaszában a friss törési felületek a montmorillonit 001 lapjával

párhuzamosan, tehát a hármas szilikátrétegek között alakulnak ki. Ennek következtében a friss felületre került, korábban a rétegek között lekötött Ca ionok az egész rendszer dipólus momentumát megnövelik.

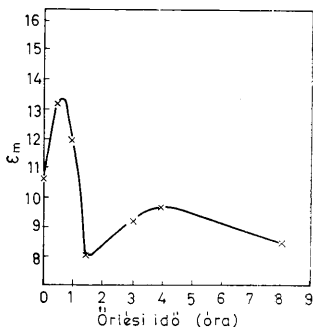
Hosszabb őrlés után a felületi Ca ionok és a negatív szilikátrétegek közötti kötés erősségének növekedése a dielektromos állandó csökkenését idézi elő.

Mintegy másfél órás őrlés után a kristályszerkezet amorfá válása is megindul a közölt mechanikai energia hatására. Az ezt megelőző aktiválódással (a kationcsere képesség is növekszik) függ össze a dielektromos állandó újabb növekedése, míg a 4 óránál további őrlés után annak csökkenése a kristályszerkezet leépülésével és a belső, ellentétes előjelű töltések távolságának csökkenésével értelmezhető (ilyenkör a kationcsere kapacitása is csökken).

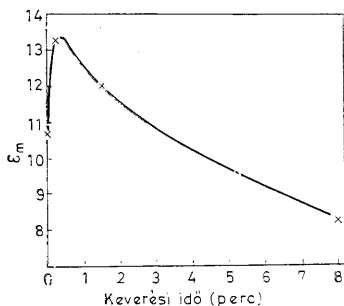
b) Hasonló eredményre vezetett a következő kísérlet is: a bentonitból híg vizes *szuszpenziót* készítettünk, gyors fordulatú propelleres keverővel különböző ideig *kevertük*, majd a szuszpenziót bepárlással víztelenítettük. Rheológiai változásaival összhangban — melyet BARNÁ és MARSCHALLKO vizsgáltak behatóan (1956) — a dielektromos állandó kezdeti növekedése, majd csökkenése volt tapasztalható (6. ábra).

c) A dielektromos állandó változását tudtuk előidézni a vizes szuszpenziók *savval való kezelésével* is.

A szuszpenzióhoz változó mennyiségű HCl-t adtunk, majd Cl⁻ mentesre mostuk, bepároltuk és lemértük a le nem cserélt Ca²⁺ mennyiségét, valamint a bentonit dielektromos állandóját. A méréseredményeket a 7. ábrán mutatjuk be. Mint látható, 4–7 pH között — amikor a cserélhető Ca mennyisége még csak kis mértékben változott — a dielektromos állandó szembeötlő növekedése volt tapasztalható. Valószínű, hogy a gyenge savazás a szilikátréteg és a cserélhető kationok közötti kötetést fellazítja, ami a dielektromos állandó növekedését eredményezi. Nagyobb sav-koncentrációnál egyre több Ca²⁺ cserélődik ki H⁺ ionra. A kis méretű protonok behúzódnak a szilikátrácsba és a negatív töltéseket lokálisan közömbösítik, ami a dielektromos állandó csökkenését idézi elő. Ez a hatás fokozódik, ha a savas szuszpenziót főzzük is.



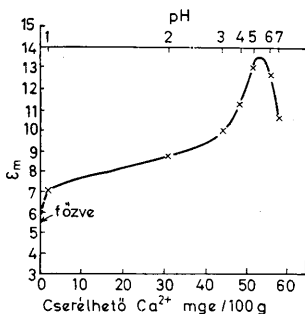
5. ábra. A bentonit dielektromos állandója, különböző ideig tartó őrlés után



6. ábra. A bentonit dielektromos állandójának változása a szemcsék dezagregálása után

d) A bentonitot 10%-os KOH-val főztük, dialízissal tisztítottuk, víztelenítettük és dielektromos állandóját lemértük.

Röntgenelemzés szerint a bentonitból a krisztobalit teljes mennyisége kioldódott, az eredetileg 14–15 Å-ös bázisreflexió 12 Å-re csökkent.



7. ábra. A bentonit dielektromos állandója különböző mértékű savazás után

A montmorillonitra vonatkoztatott dielektromos állandó változása:

eredeti mintában:	13,0
KOH-val főzött mintában:	15,4

E kísérletekből egyértelműen levonható az a következtetés, hogy az agyag-ásványok dielektromos állandóját az ásványt ért korábbi behatások (mechanokémiai, rheológiai, kémiai és felületi hatások) messzemenően befolyásolják. Ezek a hatások nemcsak a dielektromos állandó, hanem az egyéb fiziko-kémiai tulajdonságok változásait is előidézik.

Összefoglalás

Vizsgálati módszert dolgoztunk ki agyagásványok dielektromos állandójának meghatározására. A kidolgozott módszerrel néhány hazai előfordulás anyagát megvizsgáltuk.

Megállapítottuk, hogy:

1. A montmorillonitok dielektromos állandója az elemi cella elektromos töltésével együtt növekedett;
2. A kaolinok dielektromos állandója erősen változó és a kristályosodottság mértékével összefügg;
3. A bentonit dielektromos állandója őrléssel, továbbá szuszpendálva erélyes keveréssel, savas és lúgos kezeléssel mesterségesen megváltoztatható;
4. A kaolinok dielektromos állandója savas kezelés után csökkent.

Irodalom

- BARNA, J., MARSCHALLEK, B. (1956): Das rheologische Verhalten wässriger Bentonitdispersionen. Acta Technica, XV. (1-2) 77. old.
- ERDEY-GRÜZ T., SCHAY G. (1964): Elméleti fizikai kémia. Tankönyvkiadó, Bp.
- FÖLDVÁRINÉ VOGEL, M. (1961): Dielektrische Untersuchungen an Tonmineralien. Acta Univ. Carolinae, Geol. Suppl. 168.
- HOWELL, B. F., LIGASTRO, P. H. (1961): Dielectric Behaviour of Rocks and Minerals. Amer. Mineralog. 46.
- JUHÁSZ Z. (1969): A bentonitok őrlesekor végbemenő kristályszerkezeti változások. Földtani Közöny, 99. 22. old.
- JUHÁSZ Z., KARÁSY, GY. NÉ (1967): Influence of Potassium Ions on the Stability of Suspensions of Bentonite from Mád. Acta Geologica, Tom. 11. (4) pp. 393.
- NÁRAY-SZABÓ I. (1958): Szervetlen kémia. Akad. Kiadó, Bp.
- PARHOMENKO, E. J. (1965): Elektrieseszkie szvoisztva gornjik porod. Akad. Nauk. SzSzsZR, Moszkva.