

**MONTMORILLONIT - AMINOSAV KOMPLEXEK KÉPZŐDÉSMÓD-
JÁNAK ÉS TERMİKUS SAJÁTSÁGAINAK TANULMÁNYOZÁSA**

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette: BERLINGER HENRIK okl.vegyész

Készült:

**A Magyar Szénhidrogénipari Kutató- Fejlesztő Intézet
Nagykanizsai Telepén és a József Attila Tudományegyetem
Ásványtani, Geo-kémiai és Kőzettani Tanszékén**

Nagykanizsa - Szeged, 1980.

TARTALOMJEGYZÉK

Oldal:

Táblázatok jegyzéke	iii
Ábrajegyzék	iv
Köszönetnyilvánítás	v
Összefoglalás	
1. Bevezetés, célkitűzés	3
2. Irodalmi rész	
2.1. A montmorillonit tulajdonságai	6
2.2. Aminosavak beépülése a montmorillonit szerkezetbe	7
2.3. Montmorillonit-aminosav kölcsönhatások	9
3. Kisérleti rész	
3.1. Felhasznált anyagok, vizsgálati módszerek, mérési eredmények	12
3.1.1. Reológiai mérések	14
3.1.2. Röntgendiffrakciós mérések	14
3.1.3. Termikus vizsgálatok	41
3.1.4. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok	49
4. A mérési eredmények kiértékelése	55
5. Irodalomjegyzék	63



Táblázatok jegyzéke:

Oldal:

1-3. táblázatok: Reológiai mérési eredmények

1. Montmorillonit - glicin	15
2. Montmorillonit - lizin	18
3. Montmorillonit - arginin	22

4. táblázat: Fűtési program	43
-----------------------------	----

5. táblázat: A komplexek hőbomlása során ke- letkező termékek és a bomlási hőfokok	44
--	----

6-7 táblázatok: Infravörös spektroszkópiás
mérési eredmények

6. Alapkomplexek IR értékei	50
7. Hőkezelt minták IR értékei	51

1. ábra: A komplex mosásának hatása az adszorbeált anyag mennyiségére	13
2-4 ábrák: Folyásgörbék	
2.1. Montmorillonit- 0,025 mol glicin	26
2.7. Montmorillonit- glicin $B - C_0$	27
2.8. Montmorillonit -glicin $- C_0$	28
3.1. Montmorillonit- 0,01 mol lizin	29
3.2. Montmorillonit- 0,025 mol lizin	30
3.3. Montmorillonit- 0,05 mol lizin	31
3.4. Montmorillonit- 0,075 mol lizin	32
3.5. Montmorillonit- 0,1 mol lizin	33
3.6. Montmorillonit- 0,125 mol lizin	34
3.7. Montmorillonit- 0,15 mol lizin	35
3.8. Montmorillonit- 0,2 mol lizin	36
3.9. Montmorillonit- lizin $B - C_0$	37
3.10. Montmorillonit- lizin $- C_0$	38
4.8. Montmorillonit- arginin $B - C_0$	39
4.9. Montmorillonit- arginin $- C_0$	40
5. ábra: A montmorillonit és a komplexek alap-derivatogramjai /DTA/	45
6. ábra: A komplexek első endoterm csúcsai /DTA és DTG/	46
7. ábra: A montmorillonit és a különböző aminosavak keverékeinek DTA görbéi	47
8. ábra: A tiszta aminosavak DTA felvételei	48
9-11. ábrák: IR felvételek	
9. A montmorillonit és a komplexek alapfelvételei	52
10. Az aminosavak alapfelvételei	53
11. A hőkezelt minták felvételei	54

KÖSZÖNETNYILVÁNTÁS

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek,
Grasselly Gyula akadémikus Úrnak, mindazért a közvetlen
és közvetett segítségért, amellyel lehetővé vált munkám
eredményes végzése.

Köszönettel tartozom az SzKFI vezetésének, valamint
közvetlen főnökömnek, Molnár Jenőnek, hogy lehetővé
tették a disszertációm elkészítését és munkámhoz minden
segítséget megadtak.

Ezuton fejezem ki köszönetemet a Vállalat, valamint
a Tanszék azon dolgozóinak, akik munkám elkészítéséhez
segítséget nyújtottak.

ÖSSZEFOGLALÁS

Három montmorillonit-aminosav /glicin - lizin - arginin/ komplexet állítottam elő, ezen komplexek képződés módjának és termikus sajátságainak tanulmányozására.

A felhasznált montmorillonit kationcserkapacitása 92 mekv./100 g montmorillonit volt. A montmorillonit-aminosav komplexek képződésénél fellépő kölcsönhatások tisztázását a reológiai görbék segítségével végeztem el. A görbék alapján, valamint az adszorpciós izotermák segítségével /Berlinger 1975, Berlinger és Grasselly 1977/ célszerűen megválasztható az a koncentráció tartomány, amelyen belül előállíthatók a komplexek.

A kész komplexek rétegtávolságának meghatározása a röntgen mérések alapján vált lehetségessé. A kapott értékek /1,2949 nm - 1,314 nm - 1,356 nm/ az irodalmi adatokkal összhangban vannak. A szerves anyag monomolekulás réteggént helyezkedik el a szilikátrétegek közt.

A komplexek derivatogramjai alapján meghatározható a beépült aminosavak mennyisége. A beépülési sor az adott esetben: glicin < lizin < arginin. Az arginin esetén közel kvantitatív csere érhető el.

A komplexeket hőkezelve megállapítható, hogy erős kölcsönhatás alakult ki a montmorillonit és az aminosav közt. A montmorillonit stabilizálja a szerves anyagot, amelynek bomlása 40°C-60°C-szal magasabb hőmérsékleten következik be, mint tiszta Al_2O_3 -mal keverve/ állapotban.

A montmorillonit egy katalitikus hatást is kifejt. A szerves anyag bomlásánál nem következik be krakkolódás, hanem az egyes szerkezeti csoportok adott hőmérséklettartományban szakaszosan távoznak. A bomlástermékek közt széndioxid, ammónia, guanidin, szénhidrogének találhatók.

A szerves anyag is stabilizálja a montmorillonitot. A montmorillonit szerkezet összeomlása 870°C -on következik be tiszta állapotban. A komplexek esetén ez $40-50^{\circ}\text{C}$ -szal magasabb hőmérsékleten történik. A kölcsönhatás a montmorillonit szerkezetet is megváltoztatja. A hőkezelt mintáknál egy exoterm csúcs jelenik meg 960°C -nál. Ez szintén nem található meg a tiszta anyag esetén. További változást jelent az, hogy a magasabb hőmérsékleteken kezelt komplexek esetén a montmorillonitnál az IR felvételeken egy-egy sáv jelenik meg 750 cm^{-1} hullámszámmál. Ezen sáv megjelenése, valamint a 3600 cm^{-1} körül jelentkező OH-sáv gyengülése az irodalomban közölték szerint a trioktaéderez jelleg növekedésével van összefüggésben.

Bevezetés, célkitűzés

Az agyagásvány-szerves vegyület komplexek kutatása az utóbbi évtizedekben vált intenzívvé. A téma iránti fokozott érdeklődést mind az elméleti, mind a gyakorlati szempontok indokolták. Az elméleti szempontok közül mindenekelőtt ezen vegyületek kőolajképződésben játszott szerepének, illetőleg az agyagásványok és a szerves molekulák közti kölcsönhatások természetének felderítésére irányuló kísérletek érdemének említést. A gyakorlati szempontokat pedig az agyagásvány-szerves komplexek alkalmazhatóságának lehetősége - főleg a furóiszapok gyakorlatában - vezérelte.

A kőolajképződésre vonatkozó korai elméletek /Berthelot 1866, 1870/ főleg szervetlen eredetet tételeztek fel. Ujabban néhány kutatónál /Hoyle 1955, Robinson 1964/ modernizált formában újra jelentkezik a szervetlen eredet, de ma már ezen elméletek túlhaladottnak tekinthetők. A kőolaj szerves eredetét mind több tény bizonyítja, s a nyitott kérdések is egyre nagyobb számban kerülnek megválaszolásra. Az újabb adatokat tartalmazó összefoglalók /Meinhold 1977/, valamint a kísérleti eredmények /Philippi 1965, 1974, 1975, 1976, Tissot és mtsai 1971, 1975, Foscolos és mtsai 1976, Prouss és mtsai 1977, Maksimov és mtsai 1979, Leythaeuser és mtsai 1979/ alapján egyre egységesebb a kép, jóllehet még számos probléma vár megoldásra.

Az agyagásvány-aminosav komplexeknek egy ilyen nyitott kérdés megoldásánál lehet jelentősége: a könnyű szénhidrogének C_3-C_{14} képződése ma még tisztázatlan

/Degens 1968/. A megoldásra két hipotézis is született. Mindkettő diagenetikus eredetet tételez fel, de még az első a kiindulási anyag átalakulásával /pigmentek, peptidok, stb/ és termikus leépülésével /kerogén/ magyarázza a könnyű szénhidrogének képződését, addig a másik hipotézis egy nagy mennyiségű nyersolajat, u.n. "protopetroleum"-ot tételez fel kiindulási anyagként.

Az első hipotézissel kapcsolatban felvetődik egy alacsony hőmérsékletű bomlási folyamat is, ahol a biokémiai anyag /izoprenoidok, telítetlen zsírsavak, aminosavak/ magában az anyakőzetben alakul át, s e folyamatot maguk az agyagásványok katalizálják.

Az agyagásvány-aminosav komplexek vizsgálata során kimutatták, hogy az aminosavak dekarboxileződés és redukтив dezamilálódás után szénhidrogénekké alakulnak /Hanson 1959/.

Az aminosavak szerepét, mint potenciális szénhidrogén forrást alátámasztja az a tény, hogy a leggyakoribb aminosavaknak a paraffinok közt /a pentánnal bezárólag/ meg van a szerkezetileg megfelelő párjuk. Ugyanakkor a kis mennyiségű aromások /benzol, toluol, xilol/ is levezethetők az aromás aminosavakból /fenilalanin, tirozin/ dekarboxileződés, dezamilálódás, illetve alkilcsoport hasadása útján.

Az előzők alapján érthető, hogy az agyagásvány-aminosav komplexek kutatása az utóbbi időkben fokozott mértékben felgyorsult. Munkám a montmorillonit-aminosav komplexek képződésmódjának és termikus sajátosságainak tanulmányozására irányult.



Három különböző montmorillonit-aminosav komplexet /-glicin; - lizin; - arginin/ állítottam elő. A komplexek reológiai sajátosságait a montmorillonithoz adott különböző koncentrációjú aminosav mennyiség mellett vizsgáltam.

A reológiai paraméterek alapján nagyobb mennyiségű komplexet állítottam elő, majd ezeket derivatográfia, röntgendiffraktométerrel és infravörös spektrométerrel vizsgáltam. A derivatográfia, majd az ezt követő termikus vizsgálatok célja kideríteni, milyen változást idéz elő a szerves anyag jelenléte a montmorillonit szerkezetében, illetve a montmorillonit milyen hatással van magára a szerves anyagra. A röntgendiffraktometriás adatokból a rétegtávolság alapján ellenőrizhető az aminosav beépülés mértéke. Az IR-vizsgálatok a kötési-
szonyokat voltak hivatottak tisztázni.

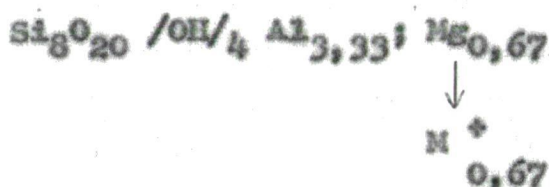
2. Irodalmi rész

2.1. A montmorillonit tulajdonságai

Az agyagásvány-szerves vegyület képződés során az agyagásványok közt kitüntetett szerepe van a szmektit csoport ásványainak.

A montmorillonit /2:1/, /TOT₁; T-Si; O-Al, Mg/ típusu dioctaédros ásvány /Nemecz 1973/.

Teoretikus szerkezeti képlete:



A szmektit ásványok egyik jellemző tulajdonsága az interlamináris duzzadásképeség. A jelenség, amelyet a bázisreflexió mérésével röntgenografikusan könnyen kimutathatunk, abban áll, hogy a szmektit ásványok hármass rétegleveleik közötti interlamináris térbe különféle poláros anyagot, vizet és organikus folyadékokat képesek, a körülményektől függő mértékben és módon felvenni. Ennek következtében a réteglevelek változó mértékben eltávolodnak egymástól, a d periódustávolság megnő. A szerves anyag beépülése esetén a montmorillonit cella tágulása a d irányban függ:

- a. a szerves molekula nagyságától,
- b. a szorbeált anyag mennyiségétől és
- c. a beépülés módjától /Gut és mtsai 1971/.

A szemektit ásványok másik jellegzetes tulajdonsága a feltűnően nagy ionosoréló képesség. Ennek az a lényege, hogy az interlamináris térben levő kationok nincsenek szerkezetileg rögzített helyzetben, s így az ásványt elektrolit oldatba helyezve a külső és belső kationok között az ekvivalencia elvéből következő cserefolyamatok játszódhatnak le. A csereion minőségétől /Laura és mtsa 1975, Clees és mtsai 1975, Shoval és mtsa 1977, Van Damme és mtsai 1977, Chu és mtsa 1979, Sposito és mtsa 1979/, a helyzetétől /McBride és mtsai 1975, Nelson és mtsai 1975, McBride 1977/, valamint a szolvatáló folyadéktól /Berthelmer és mtsa 1975/ függ a kationosere mértéke.

- 2.2. Aminosavak beépülése a montmorillonit szerkezetbe. A talajokban és a jelenkori üledékekben előforduló aminosavak kimutatásával és meghatározásával több szerző foglalkozott /Jones és Vallentyne 1960, Stevenson 1961/. A talajokban előforduló aminosavak mennyisége - a mikrobiológiai aktivitástól függően - 0,05-200 $\mu\text{g/g}$ koncentrációt is elérheti /Putnam és Schmidt 1959, Paul és Schmidt 1961/.

Az aminosav dusulása a következő hipotézis született: a diagenézis kezdeti stádiumában a plankton protein, amelyet a tenger szállít, lépésről lépésre hidralizál. A kompaktáló alatt a keletkező aminosavak az agyag-víz határfelületen oszlanak el. A szabad aminosavakat az agyagásványok ad- és reszorbeálják. Az egyes aminosavak dusulási foka az agyag-aminosav-víz rendszer pH-jától, sótartalmától, a hőmérséklettől és a nyomástól függ.

Az aminosavak stabilitására vonatkozó adatokat találunk Vallentyne /1957b, 1964/, Connay és Libby /1958/ valamint Abelson /1959/ munkáiban. Eredményeiből kitűnik, hogy a proteinek vizes miliőben néhány száz vagy ezer év alatt hidrolizálnak, míg némely szabad aminosav alacsony hőmérsékleten évmillióig stabil marad.

A természetben lejátszódó folyamatok modellezését laboratóriumi körülmények közt is igyekeztek elvégezni. Tsumashima és mtsai /1975/ hidrotermális úton állítottak elő montmorillonit-aminosav komplexeket. E tény is jelzi, hogy a szerves komponenseknek nagy szerepe van az agyagformációkban a szedimentáció és az azt követő diagenezis alatt.

Az első aminosav beépítést a montmorillonit szerkezetébe 1950-ben glicinnel és argininnel végezték. Ma már nagyon sok szerző számol be hasonló munkáiról. A meglevő adatok alapján Releff /1965/ az aminosavak beépülését a következőképpen foglalja össze:

Bázisos aminosavak: ezek kationként kötődnek. Elektrosztatikus kölcsönhatással számolhatunk a kation ammónium csoportja és a rugózított negatív töltésű szilikátréteg között. Az ionkötés mellett még van der Waals erők is működnek az organikus kation és a szilikátréteg között. A bázikus aminosavak közül különösen az argininnak van kitüntetett szerepe. Már 1 %-os argininoldattal is közel kvantitatív kationcsere érhető el a montmorillonitnál. Ez a különleges helyzet valószínűleg az azzal függ össze, hogy a pszeudotrigonális guanidocsoport a geometriai elrendeződésével jól illeszkedik a szilikátréteg oxigénhatszögei közé, és az ionkötéshez még H-hid kötés is hozzáadódik.

Semleges aminosavak: szintén kationként épülnek be, bár ilyen reakció csak savas pH-tartományban következik be. A kvantitatív kationcseréhez magas aminosavkoncentráció szükséges. Növekvő pH-értékek mellett a kicserélődési fok erősen visszaesik. De, mint Greenland, Laby és Quirk kimutatta 5,6-6,4 pH-tartományban ezeket az aminosavakat a montmorillonit felvessi. Ebben a pH-tartományban a szervetlen kationok azonban nem cserélődnek ki, hanem a szabad aminosav molekulákkal semleges "molekulakomplexeket" alkotnak. Ezen komplexek stabilitása azonban csekély.

Savas aminosavak: csak mint "semleges molekulák" épülhetnek be, ha egyidejűleg több értékű kationok vannak jelen, mint pl. Cr^{3+} , Fe^{3+} , vagy Al^{3+} . Az aminosavak komplexként kötődnek a több értékű kationhoz és azzal együtt épülnek be a rétegtérbe.

2.3 Montmorillonit-aminosav kölcsönhatások.

A kérdésnek az ad különös jelentőséget, hogy a kőolajtelepek közelében gyakran találunk illithez hasonló, káliumban szegény ásványt, amely az illittől röntgenesen nem különböztethető meg. Több szerzőben felmerült a gondolat, hogy ez az "illiteszerű" anyag nem montmorillonitból képződött-e a diagenézis alatt, s a folyamatban a szerves anyag nem játszott-e döntő szerepet? Az elgondolás helyességét mutatja, hogy tulajdonképpen a genetikai sor megfordításáról /Csillámok $\rightarrow$ hidrocsillámok $\rightarrow$ Szmektitek, vernikulitok/ van szó, természetesen az új anyag esetén egy csökkent kálium tartalommal. A montmorillonit illitesedését laboratóriumi körülmények közt Belinger és mtsai /1979/,

az átalakulás lehetséges mechanizmusát Heller-Kallai /1975/, Eberl és mtsai /1977/, valamint Blatter /1974/ tanulmányozták. A vizsgálati eredményekből kitűnik, hogy az átalakulás erősen függ a hőmérséklettől, a K^+ -tartalomtól /valamint a jelenlévő többi ion koncentrációjától/, ugyanakkor kevésbé függ a fennálló nyomásviszonyoktól. A szervetlen ionokkal szimulált átalakulás így már többé-kevésbé bizonyított ut.

A montmorillonit hatását a szerkezetébe épült aminosavakra, valamint a szerves anyag átalakulását a bevezetőben már érintettem. A szerves anyag montmorillonitra gyakorolt hatásával is számos tanulmány foglalkozott /Weaver 1960, Seratosa 1966, Tottenhorst és mtsa 1970, Seratosa és mtsai 1970, Weaver és mtsa 1971/.

A montmorillonit-szerves ammónia komplexet hőkezelve a montmorillonit először NH_4^+ -montmorillonittá alakul. A folyamat során ezután H^+ -montmorillonit keletkezik, miközben a kötött nitrogén közel kvantitatíven NH_3 -alakban távozik. A H^+ -montmorillonit a maradék ammónia távozása után már nem duzzadóképes. A rétegtávolság lecsúszken 0,98 nm-re /9,8 Å/. Lehetséges magyarázatnak tűnik, hogy a folyamat során a mozgékony H^+ -ionok a rétegeküzi térből a Si-O-tetraéderréteg hatszögletű lyukain keresztül átdiffundálnak az oktaéderréteg szabad pozícióiba, s ezzel megszüntetve a montmorillonit töltés kiegyenlítetlenségét, a keletkezett anyag nem duzzadóvá válik.

Roloff /1965/ az általa előállított szerves ammónium montmorillonit termikus bontásánál visszamaradó részt infravörös spektroszkópos vizsgálatnak vetette alá. Először a kezeletlen minta IR spektrumát is felvette.

Az észlelt változások viszonylag csekélyek voltak.

1. az izgatott montmorillonit esetén a $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ hullámszám körzetében ezen sáv intenzitáscsökkenése figyelhető meg,
2. az izgatott montmorillonit esetén 750 cm^{-1} -nél egy rendkívül finom sáv lép fel.

A $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ -nél fellépő intenzitáscsökkenést általában a trioktaéderes jelleg növekedésével magyarázzák. Lehetségesnek látszik a diooktaéderes NH_4^+ -montmorillonitnak egy montmorillonithoz hasonló illetve történő átmenete, aholis a rétegtávolság $0,94-0,96\text{ nm}$. Amennyiben a feltételezés igazolódik, úgy könnyen bizonyítást nyer a kőolajtelepek közelében előforduló "illitszerű" ásvány genetikus eredete.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok, vizsgálati módszerek, mérési eredmények.

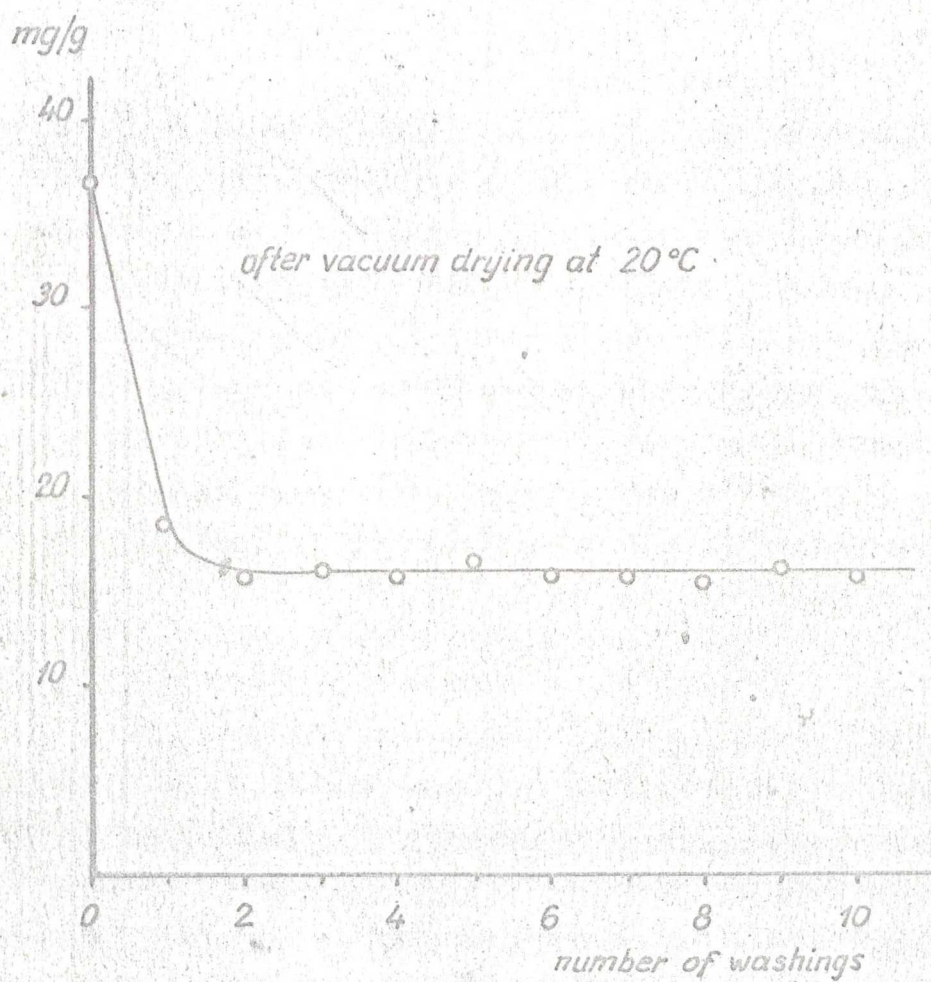
A komplexek készítéséhez felhasznált montmorillonit MÁD-Rátkai bányai bentonitból nyertem. A bentonit összetétele a röntgen adatok alapján a következő volt.

Ca-montmorillonit	70,8 %
Klorit	2,8 %
β -kvarc	20,6 %
Füldpát	5,8 %

A kiindulási bentonitot 5 g Na_2CO_3 /100 g bentonittal peptizáltam, majd 1 %-os szuszpenziót készítettem és részecske méret szerint frakcionáltam. Az ülepitést a STOKES-törvény alapján végeztem. Az egyes frakciókat 60°C-on szárítottam. A kísérletekhez az $r < 1$ nm alatti frakciót használtam fel, amely gyakorlatilag tiszta montmorillonit volt.

A montmorillonit kationcserekapacitását Hofmann-Giese módszer szerint végeztem. A kapott k.os.k. érték: 92-mekv/100 g montmorillonit volt. A csereérték ellenőrzését elvégeztem az iszaptechnológia gyakorlatában használatos metilénkék adszorpciós módszer szerint is. Az így kapott csereérték 93 mekv/100 g montmorillonitnak adódott.

A komplexek készítéséhez 20 g montmorillonitot 600 ml desztillált vízben szuszpendáltam, majd 24 óra hosszat rázógépen rázattam. Ehhez adtam a 0,5 móli vizes aminosav oldatot. Beállítottam a rendszer pH-ját /montmorillonit-glicin esetén 3-as, montmorillonit-lizin



1. ábra Stutzmann (1977) nyomán

esetén 9-es és montmorillonit-arginin esetén 8-as/, majd újabb 24 órás rázatás következett. Ezután a komplexet centrifugáltam $f_g = 6000 \text{ min}^{-1}$, $t_g = 30 \text{ min}$; $f_1 = 6000 \text{ min}^{-1}$, $t_1 = 20 \text{ min.}$; $f_a = 5000 \text{ min}^{-1}$, $t_a = 20 \text{ min.}$ /, majd 4 x mostam desztillált vízzel. A komplexek mosásának fontosságára Stutzmann és mtsa /1977/ is felhívja a figyelmet /1. ábra/

A komplexeket ezután 60°C -on szárítottam. A kész komplexekkel röntgen, termikus és infravörös vizsgálatokat végeztem.

3.1.1. Reológiai mérések

A reológiai méréseket HAAKE, "ROTOVISKO" típusu rotációs viszkoziméterrel végeztem. A reológiai görbék felvételénél az alapszuspenzióhoz adtam a különböző koncentrációjú aminosav oldatot, majd beállítottam a rendszerek pH-ját. A pH-értékek azonosak a komplexek készítésénél használt pH-értékekkel. A vizsgálatok NV 50, illetve NV 500-as mérőfejjel, 25°C hőmérsékleten történtek. A mérési eredményeket a 1-3. táblázatok, valamint 2.1. - 4.9. ábrák tartalmazzák.

3.1.2. Röntgendiffrakciós mérések

A vizsgálatok Dron típusu röntgendiffraktoeméterrel, porfelvételi eljárással készültek. A felvétel körülményei:

$\text{Cu K}\alpha$, 38 kV , 25 mA

Ni szűrő /monokromátor nélkül/

Rések : 1; 2; 0,1 mm

1. táblázat

Montmorillonit - glicin 0,025 m pH = 3,2

Hogjegyz- zések	U	S	K	η $\frac{1}{\text{mPas/}} = \frac{1}{\text{U.S.K}}$	Δ $\frac{1}{\text{Pa/}} = \frac{1}{\text{A.S}}$	B	$D/\text{cm}^{-1}/$ $D = \frac{B}{U}$
NV	162	18		194,20	3,132		16,17
50	81	23		124,07	4,002		32,34
25°C	54	17,5	0,0666	62,93	3,045		48,51
	27	18		32,36	3,132	2620	97,03
	18	19,8		23,73	3,445		145,55
	9	25		14,98	4,35		291,11
	6	29,8		11,90	5,185		436,66
	3	40,8		8,15	7,099		873,3
	2	49,5		6,95	8,613		1310
	1	74		4,92	12,876		2620
NV	162	23		248,15	4,002		16,17
50	81	24		129,47	4,176		32,34
25°C	54	23,5	0,0666	84,51	4,089		48,51
	27	23,5		42,25	4,089	2620	97,03
	18	24		28,77	4,176		145,55
	9	27		16,18	4,698		291,11
	6	30,5		12,18	5,307		436,66
	3	39		7,79	6,786		873,3
	2	47,8		6,36	8,317		1310
	1	73		4,86	12,702		2620

Montmorillonit - glicin 0,05 m pH = 3,05

NV	162	22,5		242,75	3,915		16,17
50	81	26		140,25	4,524		32,34
25°C	54	18	0,0666	64,73	3,132		48,51
	27	18,5		33,26	3,219	2620	97,03
	18	20		23,97	3,48		145,55
	9	26,5		15,88	4,611		291,11
	6	30,5		12,18	5,307		436,66
	3	43		8,59	7,482		873,3
	2	52,5		6,99	9,135		1310
	1	77		5,12	13,398		2620
NV	162	21		226,57	3,654		16,17
50	81	23		124,07	4,002		32,34
25°C	54	24,5	0,0666	88,11	4,263		48,51
	27	26		46,75	4,524	2620	97,03
	18	27		32,36	4,698		145,55
	9	29,5		17,68	5,133		291,11
	6	33		13,18	5,742		436,66
	3	42		8,39	7,308		873,3
	2	51		6,79	8,874		1310
	1	76,5		5,09	13,311		2620

Montmorillonit - glicin 0,075 m pH = 3,07

Megjegyzések	U	S	K	η /mPas/ $\eta = U.S.K$	A	τ /Pa/ $\tau = A.S$	B	D/sec-1/ $D = \frac{B}{U}$
NV	162	17						16,17
50	81	22						32,34
25°C	54	26,5						48,51
	27	17,5						97,03
	18	18	0,0666		1,74		2620	145,55
	9	23						291,11
	6	27,5						436,66
	3	48,5						873,3
	2	50,5						1310
	1	76,5						2620
NV	162	14						16,17
50	81	22						32,34
25°C	54	24						48,51
	27	23,5						97,03
	18	24,5	0,0666		1,74		2620	145,55
	9	26,5						291,11
	6	30						436,66
	3	38,5						873,3
	2	48						1310
	1	74						2620

Montmorillonit - glicin 0,1 m pH = 3,1

NV	162	24						16,17
50	81	26						32,34
25°C	54	28						48,51
	27	21						97,03
	18	21,5						145,55
	9	26,5	0,0666		1,74		2620	291,11
	6	31,5						436,66
	3	44						873,3
	2	52,5						1310
	1	77						2620
NV	162	21						16,17
50	81	24,5						32,34
25°C	54	25						48,51
	27	25						97,03
	18	26,5						145,55
	9	29	0,0666		1,74		2620	291,11
	6	32						436,66
	3	41						873,3
	2	50						1310
	1	75						2620

Montmorillonit - glicin 0,125 m pH = 3,05

Megjegyzések	U	S	K	η /mPas/ =U.S.K	A	τ /Pa/ =A.S	B	D/sec ⁻¹ / D = $\frac{S}{U}$
NV	162	21		226,57		3,654		16,17
50	81	28		151,04		4,872		32,34
25°C	54	27		97,10		4,698		48,51
	27	22		39,56		3,828		97,03
	18	23		27,57		4,002		145,55
	9	28		16,78		4,872		291,11
	6	33,2	0,0666	13,26	1,74	5,776	2620	436,66
	3	46,5		9,29		8,091		873,3
	2	57		7,59		9,918		1310
	1	83		5,52		14,442		2620
NV	162	16		172,62		2,784		16,17
50	81	27		145,65		4,698		32,34
25°C	54	27,5		98,90		4,785		48,51
	27	27		48,55		4,698		97,03
	18	28		33,56		4,872		145,55
	9	31,8		19,06		5,533		291,11
	6	35	0,0666	13,98	1,74	6,09	2620	436,66
	3	45		8,99		7,83		873,3
	2	55		7,32		9,57		1310
	1	82		5,46		14,268		2620

Montmorillonit - glicin 0,15 m pH = 3,25

NV	162	18		194,20		3,132		16,17
50	81	26		140,25		4,524		32,34
25°C	54	31		111,48		5,394		48,51
	27	24		43,15		4,176		97,03
	18	23,5		28,17		4,089		145,55
	9	28		16,78		4,872		291,11
	6	32	0,0666	12,78	1,74	5,568	2620	436,66
	3	45		8,99		7,83		873,3
	2	54,5		7,25		9,483		1310
	1	80		5,32		13,92		2620
NV	162	16		172,62		2,784		16,17
50	81	27		145,65		4,698		32,34
25°C	54	28,5		102,49		4,959		48,51
	27	28		50,34		4,872		97,03
	18	29		34,76		5,046		145,55
	9	31,2		18,70		5,428		291,11
	6	34,5	0,0666	13,78	1,74	6,003	2620	436,66
	3	43,8		8,75		7,621		873,3
	2	53		7,05		9,222		1310
	1	79		5,26		13,746		2620

2. táblázat

Montmorillonit - lizin 0,01 m pH = 9,2

Megjegyzések	U	S	K	η $\frac{\eta}{U.S.K}$	A	$\frac{\tau}{A.S}$	B	$D/sec^{-1}/$ $D = \frac{B}{U}$
NV	162	2/4		5,39		0,087		16,17
50	81	3/4		4,04		0,1305		32,34
25°C	54	1		3,59		0,174		48,51
	27	2,2	0,0666	3,956	1,74	0,3828	2620	97,03
	18	3,3		3,956		0,5742		145,55
	9	6,5		3,896		1,131		291,11
	6	9,2		3,676		1,6008		436,66
	3	17		3,396		2,958		873,3
	2	24,5		3,263		4,263		1310
	1	47		3,13		8,178		2620
NV	162			-		-		16,17
50	81	3/4		4,04		0,1305		32,34
25°C	54	1		3,596		0,174		48,51
	27	2	0,0666	3,596	1,74	0,348	2620	97,03
	18	3,2		3,836		0,5568		145,55
	9	6		3,596		1,044		291,11
	6	9		3,596		1,566		436,66
	3	17		3,396		2,958		873,3
	2	24,5		3,263		4,263		1310
	1	47		3,13		8,178		2620

Montmorillonit - lizin 0,025 m pH = 9,1

NV	162	2		21,578		0,348		16,17
50	81	2,8		15,104		0,487		32,34
25°C	54	3,5		12,587		0,609		48,51
	27	5,5	0,0666	9,89	1,74	0,957	2620	97,03
	18	7		8,391		1,218		145,55
	9	10,8		6,473		1,879		291,11
	6	14		5,594		2,436		436,66
	3	22,3		4,455		3,880		873,3
	2	29,5		3,929		5,133		1310
	1	52		3,463		9,048		2620
NV	162	2,5		26,973		0,435		16,17
50	81	3		16,183		0,522		32,34
25°C	54	3		10,789		0,522		48,51
	27	5	0,0666	8,991	1,74	0,87	2620	97,03
	18	6,2		7,432		1,078		145,55
	9	10		5,994		1,74		291,11
	6	13		5,194		2,262		436,66
	3	20,8		4,155		3,619		873,3
	2	28,2		3,756		4,906		1310
	1	52		3,463		9,048		2620

2/1 táblázat

Montmorillonit - lizin 0,05 m pH = 9,1

Megjegyzések	U	S	K	η / η /mPas/ =U.S.K	A	τ / τ /Pa/ =A.S	B	D/sec ⁻¹ / D = $\frac{B}{U}$
NV	162	16,5		178,02		2,871		16,17
50	81	17		91,70		2,958		32,34
25°C	54	17		61,13		2,958		48,51
	27	18,2		32,82		3,166		97,03
	18	20		23,97		3,48		145,55
	9	24,5		14,68		4,263		291,11
	6	28		11,18		4,872		436,66
	3	38		7,59		6,612		873,3
	2	46,2		6,15		8,038		1310
	1	69		4,59		12,006		2620
NV	162	20,8		224,41		3,619		16,17
50	81	20		107,89		3,48		32,34
25°C	54	19		68,33		3,306		48,51
	27	19		34,16		3,306		97,03
	18	20		23,97		3,48		145,55
	9	23		13,78		4,002		291,11
	6	26,2		10,46		4,558		436,66
	3	35		6,99		6,09		873,3
	2	43		5,72		7,482		1310
	1	67		4,46		11,658		2620

Montmorillonit - lizin 0,075 m pH = 9

NV	162	22,5		242,75		3,915		16,17
50	81	20,5		110,58		3,567		32,34
25°C	54	19,5		70,12		3,393		48,51
	27	21		37,76		3,654		97,03
	18	24,5		29,37		4,263		145,55
	9	30		17,98		5,22		291,11
	6	36,5		14,58		6,351		436,66
	3	48,5		9,69		8,439		873,3
	2	58,8		7,83		10,231		1310
	1	84		5,59		14,616		2620
NV	162	26		280,51		4,524		16,17
50	81	34,5		186,11		6,003		32,34
25°C	54	35		125,87		6,09		48,51
	27	37		66,53		6,438		97,03
	18	37,5		44,95		6,525		145,55
	9	39,8		23,85		6,929		291,11
	6	42,5		16,98		7,395		436,66
	3	51		10,18		8,874		873,3
	2	59		7,85		10,266		1310
	1	83		5,52		14,442		2620

2/2 táblázat

Montmorillonit - lizin 0,1 m pH = 8,9

Megjegyzések	U	S	K	η η /mPas/ =U,S,K	A	τ /Pa/ =A,S	B	D/sec ⁻¹ / D = $\frac{B}{U}$
NV	162	4,5		492,07		7,965		16,17
500	81	5		273,37		8,85		32,34
25°C	54	5		182,25		8,85		48,51
	27	6,5		118,46		11,505		97,03
	18	10	0,675	121,5	17,7	17,7	2620	145,55
	9	14		85,05		24,78		291,11
	6	15,5		62,77		27,435		436,66
	3	17		34,42		30,09		873,3
	2	18,8		25,38		33,276		1310
	1	22		14,85		38,94		2620

NV	162	9		984,15		15,93		16,17
500	81	11		601,42		19,47		32,34
25°C	54	15,5		564,97		27,435		48,51
	27	19		346,27		33,63		97,03
	18	18,5	0,675	224,77	17,7	32,745	2620	145,55
	9	18,5		112,38		32,745		291,11
	6	19		76,95		33,63		436,66
	3	19,5		39,48		34,515		873,3
	2	20		27		35,4		1310
	1	22,5		15,18		39,825		2620

Montmorillonit - lizin 0,125 pH = 8,9

NV	162	4		437,4		7,08		16,17
500	81	5,2		284,31		9,204		32,34
25°C	54	6,5		236,92		11,505		48,51
	27	9,5		173,13		16,815		97,03
	18	12	0,675	145,8	17,7	21,24	2620	145,55
	9	15,5		94,16		27,435		291,11
	6	17,8		72,09		31,506		435,66
	3	19		38,47		33,63		873,3
	2	20,2		27,27		35,754		1310
	1	23,2		15,66		41,064		2620

NV	162	8		874,8		14,16		16,17
500	81	11,5		628,76		20,355		32,34
25°C	54	16,2		590,49		28,674		48,51
	27	19		345,27		33,63		97,03
	18	18,5	0,675	224,77	17,7	32,745	2620	145,55
	9	18,5		112,38		32,745		291,11
	6	19		76,95		33,63		436,66
	3	19,6		39,69		34,692		873,3
	2	20,5		27,67		36,285		1310
	1	23,4		15,79		41,418		2620

2/3 táblázat

Montmorillonit - lizin 0,15 pH = 8,9

Megjegyzések	U	S	K	η η /mPas/ =U,S,K	A	τ τ /Pa/ =A,S	B	D/sec ⁻¹ / D = $\frac{B}{U}$
NV	162	4,5		492,07		7,965		16,17
500	81	4,8		262,44		8,496		32,34
25°C	54	4,8		174,96		8,496		48,51
	27	4,5		82,01		7,965		97,03
	18	4,5		54,67		7,965		145,55
	9	5		30,375		8,85		291,11
	6	5,5		22,275		9,735		436,66
	3	7		14,175		12,39		873,3
	2	8		10,8		14,16		1310
	1	10,5		7,0875		18,585		2620
NV	162	4,5		492,07		7,965		16,17
500	81	6,2		338,985		10,974		32,34
25°C	54	6,2		225,99		10,974		48,51
	27	6		109,35		10,62		97,03
	18	6		72,9		10,62		145,55
	9	6,2		37,665		10,974		291,11
	6	6,5		26,325		11,505		436,66
	3	7,5		15,187		13,275		873,3
	2	8,2		11,07		14,514		1310
	1	10,8		7,29		19,116		2620

Montmorillonit - lizin 0,2 m pH = 8,95

NV	162	5		546,75		8,85		16,17
500	81	5,3		289,77		9,381		32,34
25°C	54	4,5		164,02		7,965		48,51
	27	4,5		82,01		7,965		97,03
	18	4,5		54,67		7,965		145,55
	9	5		30,375		8,85		291,11
	6	5,5		22,27		9,735		436,66
	3	6,8		13,77		12,036		873,3
	2	7,8		10,53		13,806		1310
	1	10,2		6,885		18,054		2620
NV	162	5		546,75		8,85		16,17
500	81	5,2		284,31		9,204		32,34
25°C	54	5,4		196,83		9,558		48,51
	27	5,5		100,23		9,735		97,03
	18	5,5		66,825		9,735		145,55
	9	5,8		35,23		10,266		291,11
	6	5,8		23,49		10,266		436,66
	3	7		14,175		12,39		873,3
	2	7,8		10,53		13,806		1310
	1	10,2		6,885		18,054		2620

3. táblázat

Montmorillonit - arginin 0,025 m pH = 8,15

Megjegyzések	U	S	K	η /mPas/ =U.S.K	A	τ /Pa/ =A.S	B	D/sec ⁻¹ / D = $\frac{B}{U}$
NV	162	26		280,51		4,524		16,17
50	81	27		145,65		4,698		32,34
25°C	54	27		97,10		4,698		48,51
	27	28,5	0,0666	51,24	1,74	4,959	2620	97,03
	18	32,5		38,96		5,655		145,55
	9	41,5		24,87		7,221		291,11
	6	49		19,58		8,526		436,66
	3	65,5		13,08		11,397		873,3
	2	79,5		10,58		13,833		1310
500	1	13	0,675	8,77	17,7	23,01	2620	2620
NV	162	33,5		361,43		5,829		16,17
50	81	35		188,81		6,09		32,34
25°C	54	39		140,25		6,786		48,51
	27	43,5	0,0666	78,22	1,74	7,569	2620	97,03
	18	45,5		54,54		7,917		145,55
	9	52		31,16		9,048		291,11
	6	57,5		22,97		10,005		436,66
	3	71,5		14,28		12,441		873,3
	2	82		10,92		14,268		1310
500	1	13	0,675	8,777	17,7	23,01	2620	2620

Montmorillonit - arginin 0,05 m pH = 8,1

NV	162	6		656,1		10,62		16,17
500	81	6		328,05		10,62		32,34
25°C	54	8		291,6		14,16		48,51
	27	11		200,47		19,47		97,03
	18	16	0,675	194,4	17,7	28,32	2620	145,55
	9	22		133,65		38,94		291,11
	6	26		105,3		46,02		436,66
	3	29		58,72		51,33		873,3
	2	30,2		40,77		53,454		1310
	1	33		22,27		58,41		2620
NV	162	9		984,15		15,93		16,17
500	81	11,5		628,76		20,355		32,34
25°C	54	17,5		637,87		30,975		48,51
	27	24		437,4		42,48		97,03
	18	25,5	0,675	309,82	17,7	45,135	2620	145,55
	9	26,5		160,98		46,905		291,11
	6	27,2		110,16		48,144		436,66
	3	28,5		57,71		50,445		873,3
	2	29,5		39,82		52,215		1310
	1	33		22,27		58,41		2620

Montmorillonit - arginin 0,075 m pH = 8,15

Megjegyzések	U	S	K	η /mPas/ $\eta = U.S.K$	A	τ /Pa/ $\tau = A.S$	B	D/sec ⁻¹ / D = $\frac{B}{U}$
NV	162	5,5		601,42		9,735		16,17
	81	6		328,05		10,62		32,34
500	54	7		255,15		12,39		48,51
25°C	27	8,5		154,91		15,045		97,03
	18	9,5		115,42		16,815		145,55
	9	15,5	0,675	94,16	17,7	27,435	2620	291,11
	6	18,5		74,92		32,745		436,66
	3	23,5		47,58		41,595		873,3
	2	26,8		36,18		47,436		1310
	1	28,5		19,23		50,445		2620
NV	162	8		874,8		14,16		16,17
	81	10		546,75		17,7		32,34
500	54	12		437,4		21,24		48,51
25°C	27	18		328,05		31,86		97,03
	18	22		267,3		38,94		145,55
	9	24,5	0,675	148,83	17,7	43,365	2620	291,11
	6	24,8		100,44		43,896		436,66
	3	25		50,62		44,25		873,3
	2	25,5		34,42		45,135		1310
	1	28,5		19,23		50,445		2620

Montmorillonit - arginin 0,1 m pH = 8,05

NV	162	7		765,45		12,39		16,17
	81	8		437,4		14,16		32,34
500	54	9		328,05		15,93		48,51
25°C	27	8		145,8		14,16		97,03
	18	6		72,9		10,62		145,55
	9	7,8	0,675	47,38	17,7	13,806	2620	291,11
	6	9,5		38,47		16,815		436,66
	3	14		28,35		24,78		873,3
	2	22		29,7		38,94		1310
	1	24,2		16,33		42,834		2620
NV	162	8		874,8		14,16		16,17
	81	9		492,07		15,93		32,34
500	54	9,5		346,27		16,815		48,51
25°C	27	11,5		209,58		20,355		97,03
	18	13,5		164,02		23,895		145,55
	9	20	0,675	121,5	17,7	35,4	2620	291,11
	6	20,5		83,02		36,285		436,66
	3	21		42,52		37,17		873,3
	2	22		29,7		38,94		1310
	1	24		16,2		42,48		2620

Montmorillonit - arginin 0,125 m pH = 8,05

Megjegyzések	U	S	K	η /mPas/ $\eta = U.S.K$	A	η /Pa/ $\eta = A.S$	B	D/sec ⁻¹ / $D = \frac{B}{U}$
NV	162	9		984,15		15,93		16,17
500	81	10		546,75		17,7		32,34
25°C	54	10		364,5		17,7		48,51
	27	8	0,675	145,8	17,7	14,16	2620	97,03
	18	7		85,05		12,39		145,55
	9	7		42,52		12,39		291,11
	6	8,5		34,42		15,045		436,66
	3	12		24,3		21,24		873,3
	2	15,5		20,92		27,435		1310
	1	22,5		15,18		39,825		2620
NV	162	6		656,1		10,62		16,17
500	81	6,5		355,78		11,505		32,34
25°C	54	7		255,15		12,39		48,51
	27	9	0,675	164,02	17,7	15,93	2620	97,03
	18	11		133,65		19,47		145,55
	9	16,5		100,23		29,205		291,11
	6	17,5		70,87		30,975		436,66
	3	18,5		37,46		32,745		873,3
	2	19,5		26,32		34,515		1310
	1	22		14,85		38,94		2620

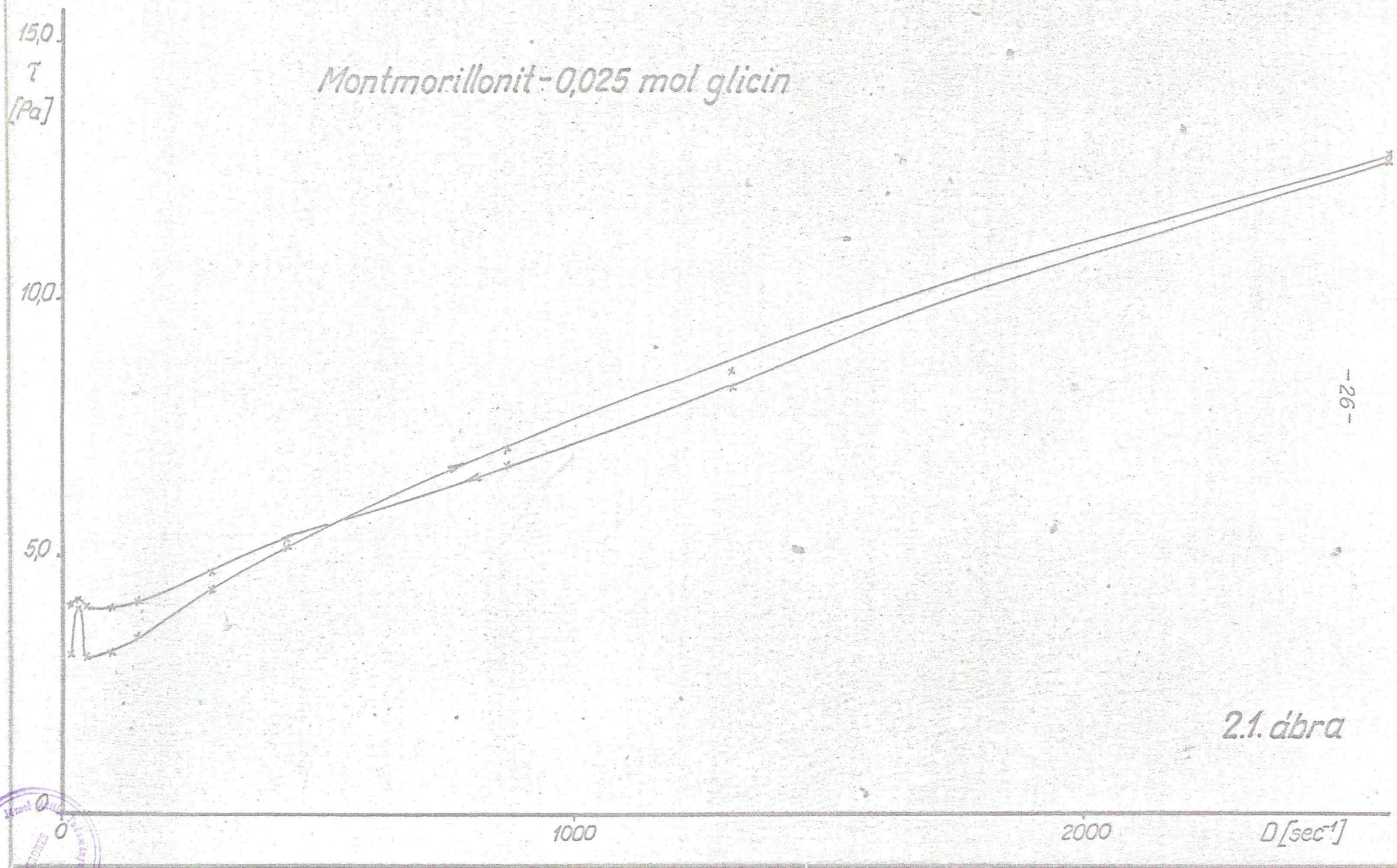
Montmorillonit - arginin 0,15 m pH = 8,07

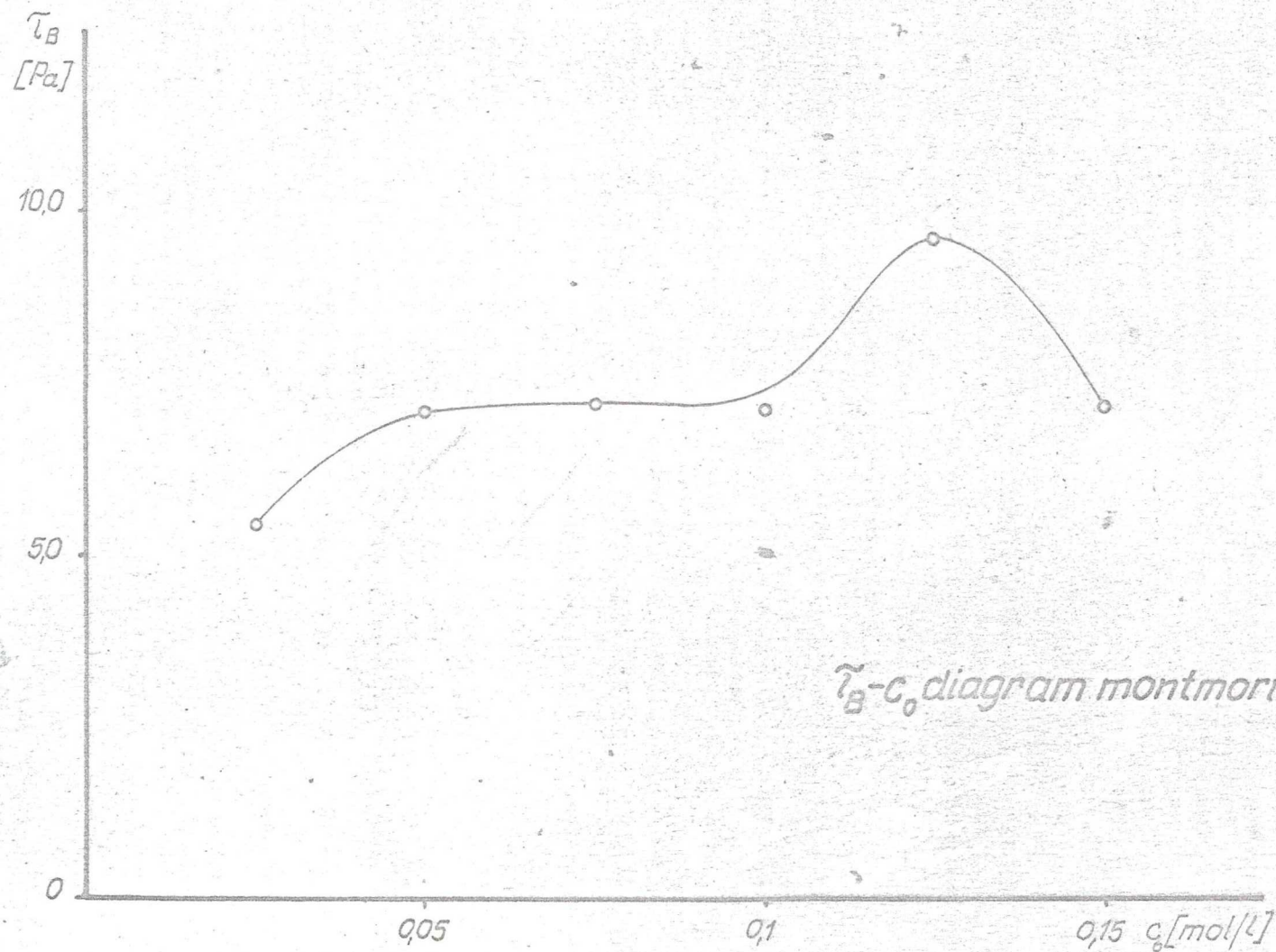
NV	162	10,5		1148,17		18,585		16,17
500	81	9		492,07		15,93		32,34
25°C	54	8		291,6		14,16		48,51
	27	6,5	0,675	118,46	17,7	11,505	2620	97,03
	18	5,5		66,82		9,735		145,55
	9	6		36,45		10,62		291,11
	6	7		28,35		12,39		436,66
	3	9,8		19,84		17,346		873,3
	2	12,5		16,87		22,125		1310
	1	21		14,17		37,17		2620
NV	162	5,8		634,23		10,266		16,17
500	81	6		328,05		10,62		32,34
25°C	54	6,5		236,92		11,505		48,51
	27	7,5	0,675	136,68	17,7	13,275	2620	97,03
	18	9,5		115,42		16,815		145,55
	9	15,8		95,98		27,966		291,11
	6	16,5		66,82		29,205		436,66
	3	17,5		35,43		30,975		873,3
	2	19		25,65		33,63		1310
	1	21,5		14,51		38,055		2620

3/3 táblázat

Montmorillonit - arginin 0,2 m pH = 8,4

Megjegyzések	U	S	K	η /mPas/ $\eta = U.S.K$	A	τ /Pa/ $\tau = A.S$	B	D/sec ⁻¹ / $D = \frac{B}{U}$
NV	162	13		1421,55		23,01		16,17
500	81	11		601,42		19,47		32,34
25°C	54	7		255,15		12,39		48,51
	27	7		127,57		12,39		97,03
	18	7,5		91,12		13,275		145,55
	9	8,5		51,63		15,045		291,11
	6	10,5	0,675	42,52	17,7	18,585	2620	436,66
	3	15		30,37		26,55		873,3
	2	19		25,65		33,63		1310
	1	26		17,55		46,02		2620
NV	162	8		874,8		14,16		16,17
500	81	9,5		519,41		16,815		32,34
25°C	54	9,8		357,21		17,346		48,51
	27	11,5		209,58		20,355		97,03
	18	14		170,1		24,78		145,55
	9	20,2		122,71		35,754		291,11
	6	20,5	0,675	83,02	17,7	36,285	2620	436,66
	3	21,5		43,53		38,055		873,3
	2	22,5		30,37		39,825		1310
	1	25,5		17,21		45,135		2620

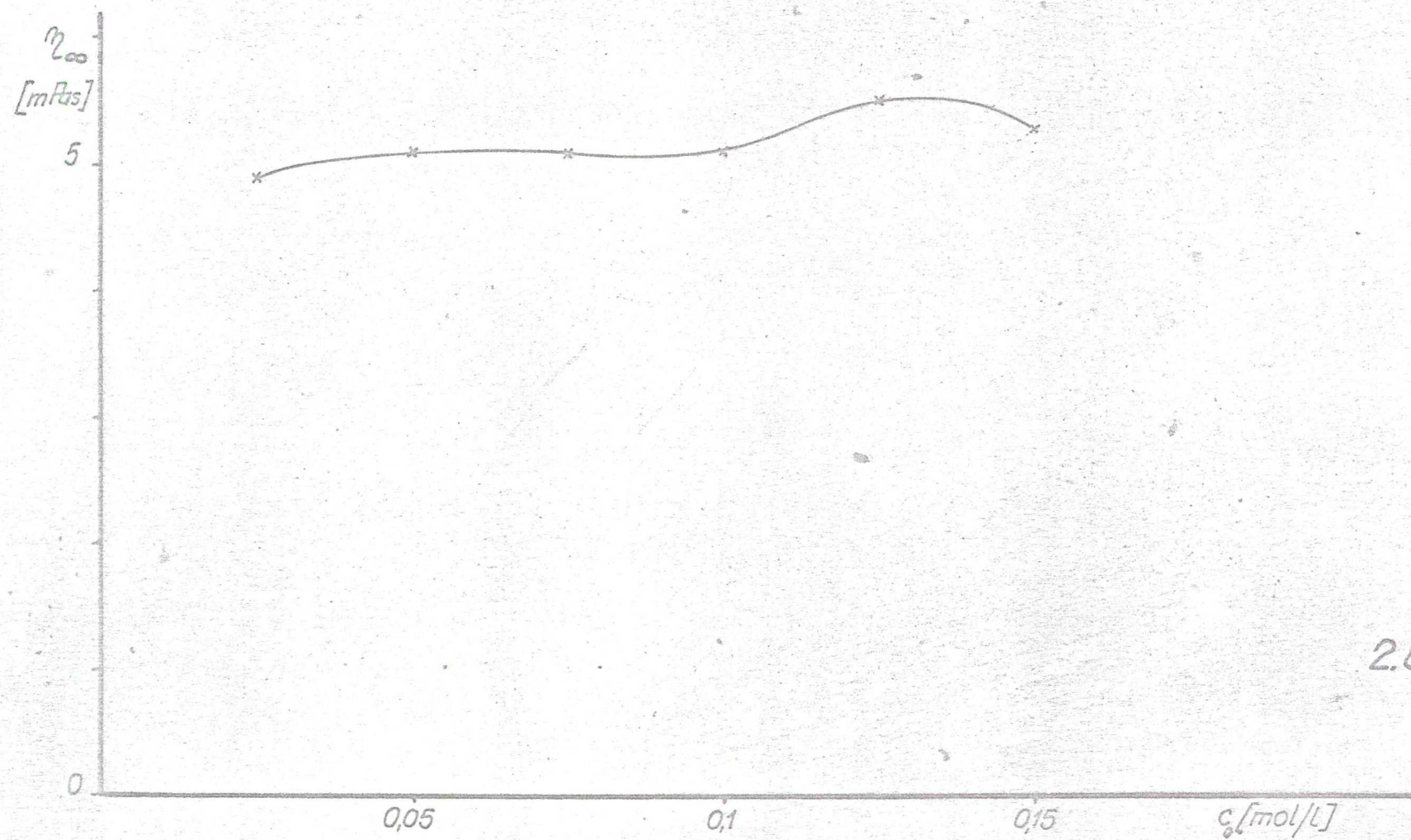




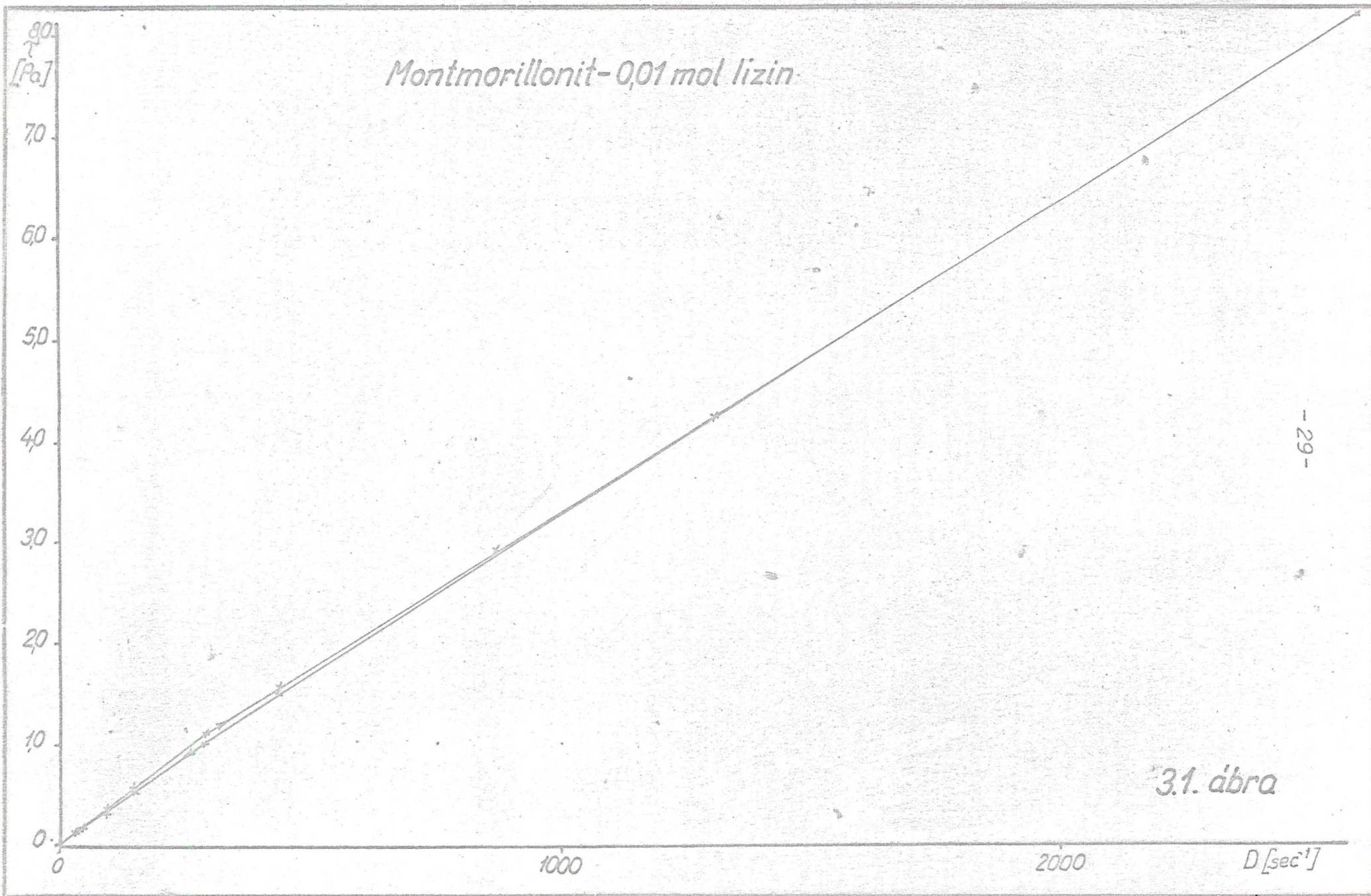
τ_B - c_0 diagram montmorillonit-glicin

2.7. ábra

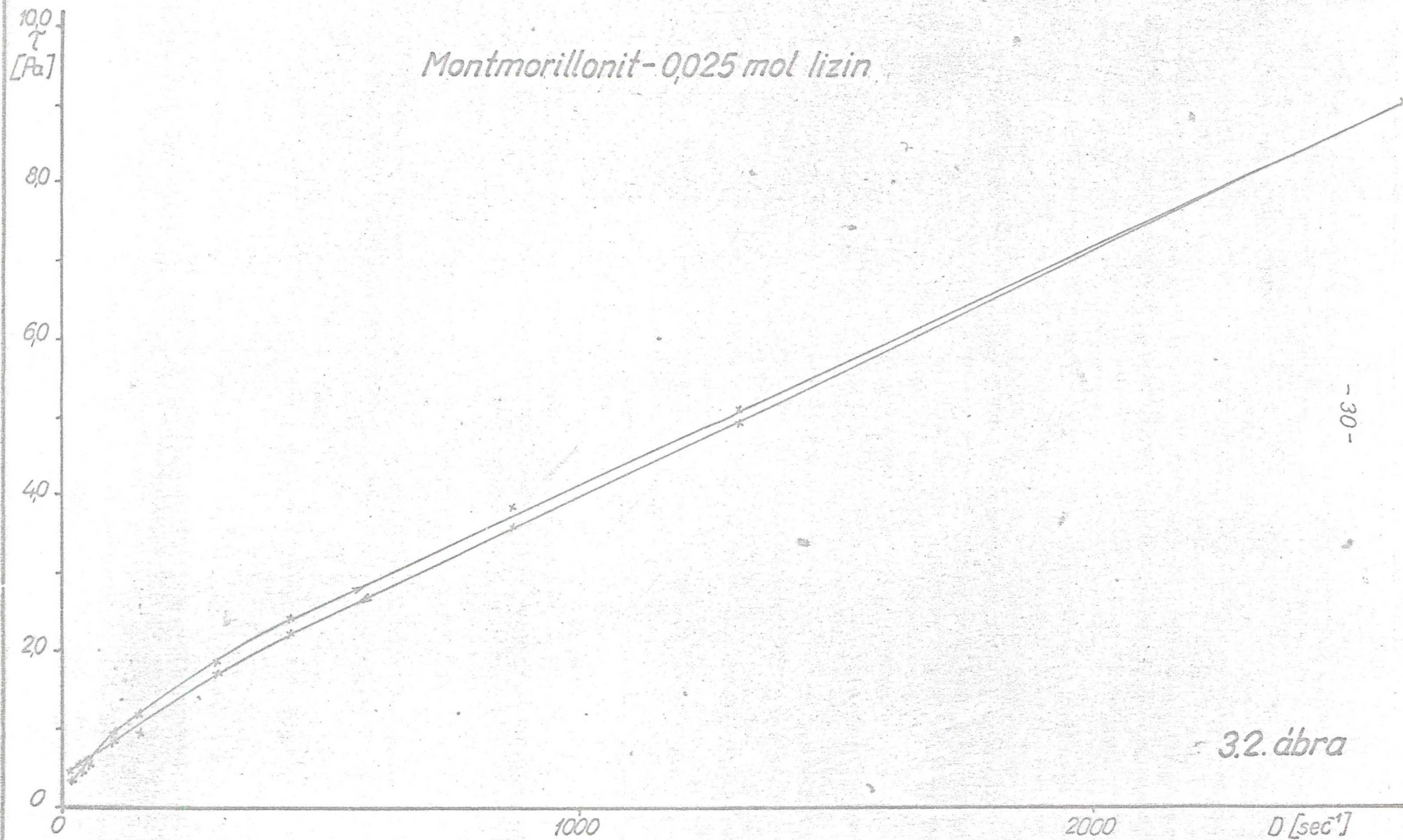
$\eta_{\infty}-c_0$ diagram montmorillonit-glicin



2.8. ábra



Montmorillonit-0,025 mol lizin



- 30 -

3.2. ábra

τ
[Pa]

Montmorillonit-0,05 mol lizin

100

50

- 31 -

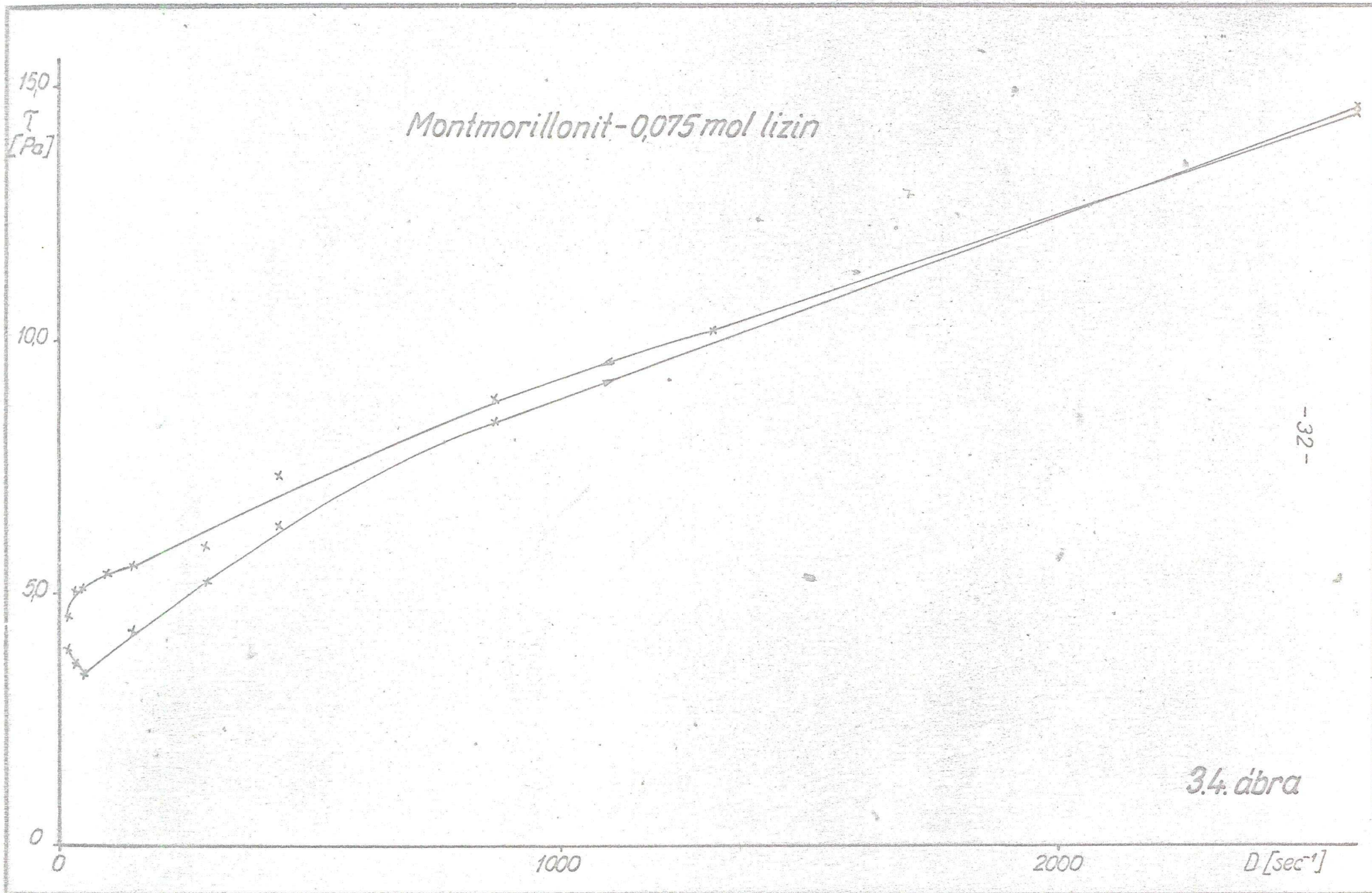
3.3. ábra

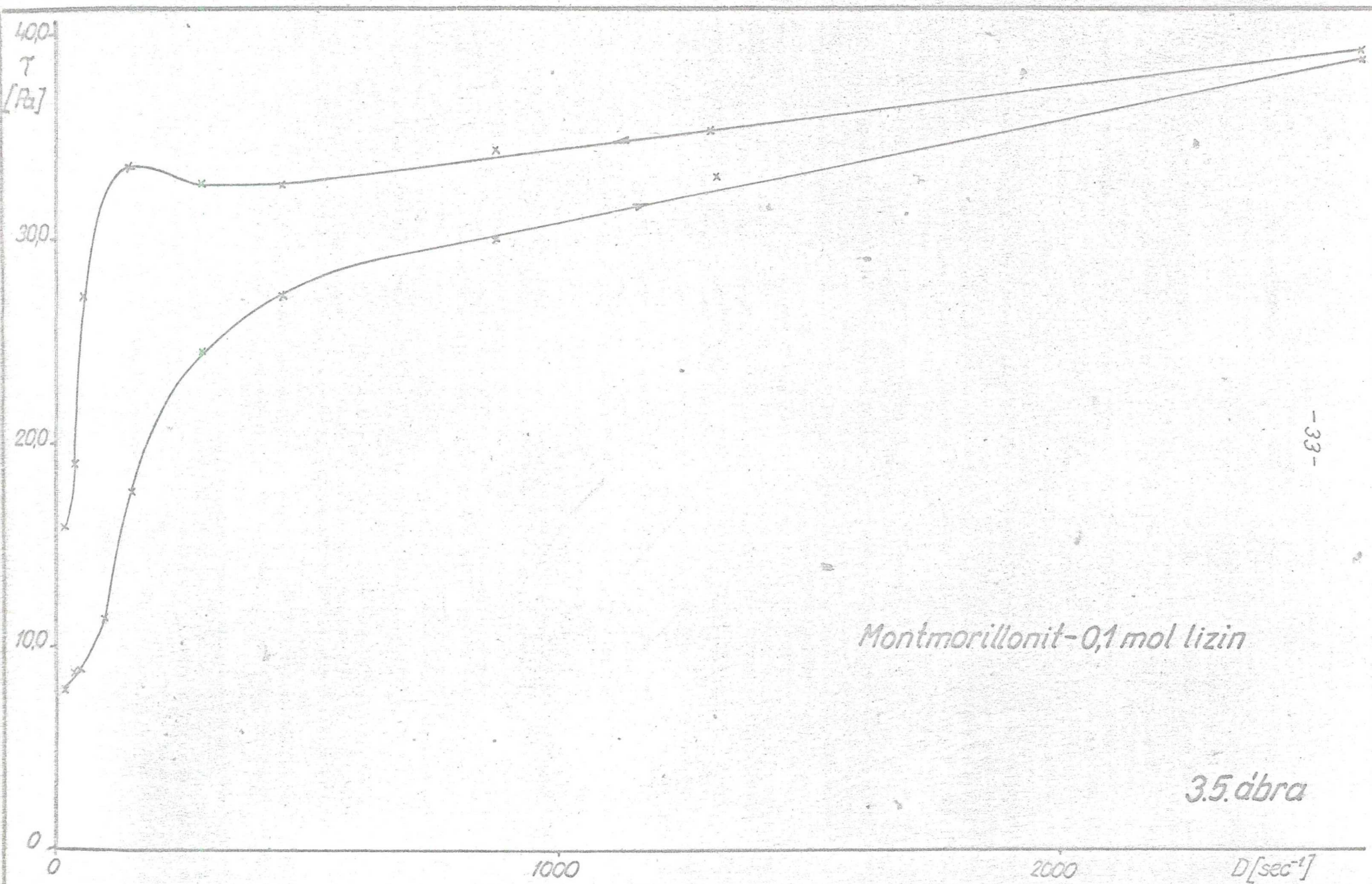
1000

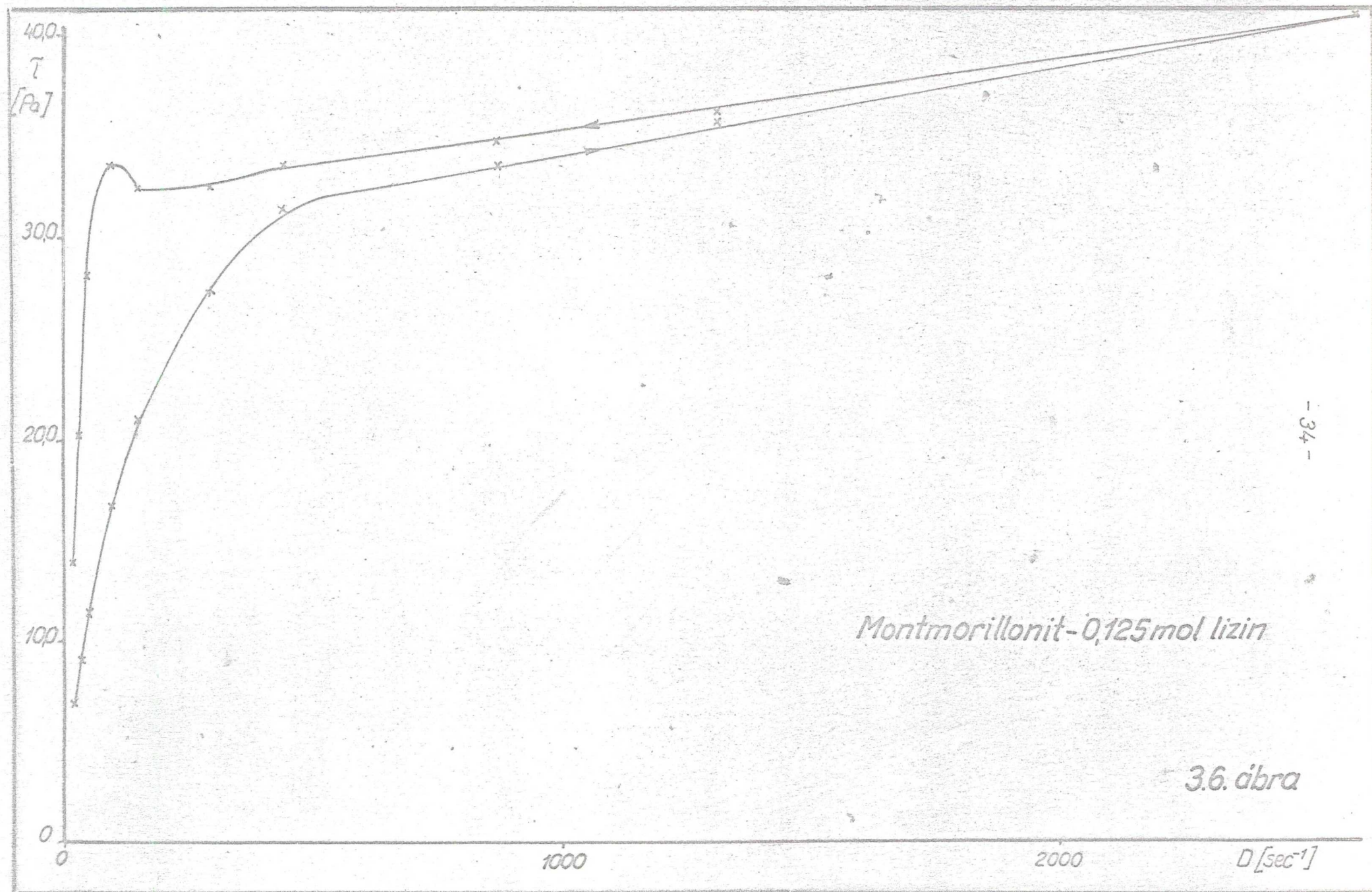
2000

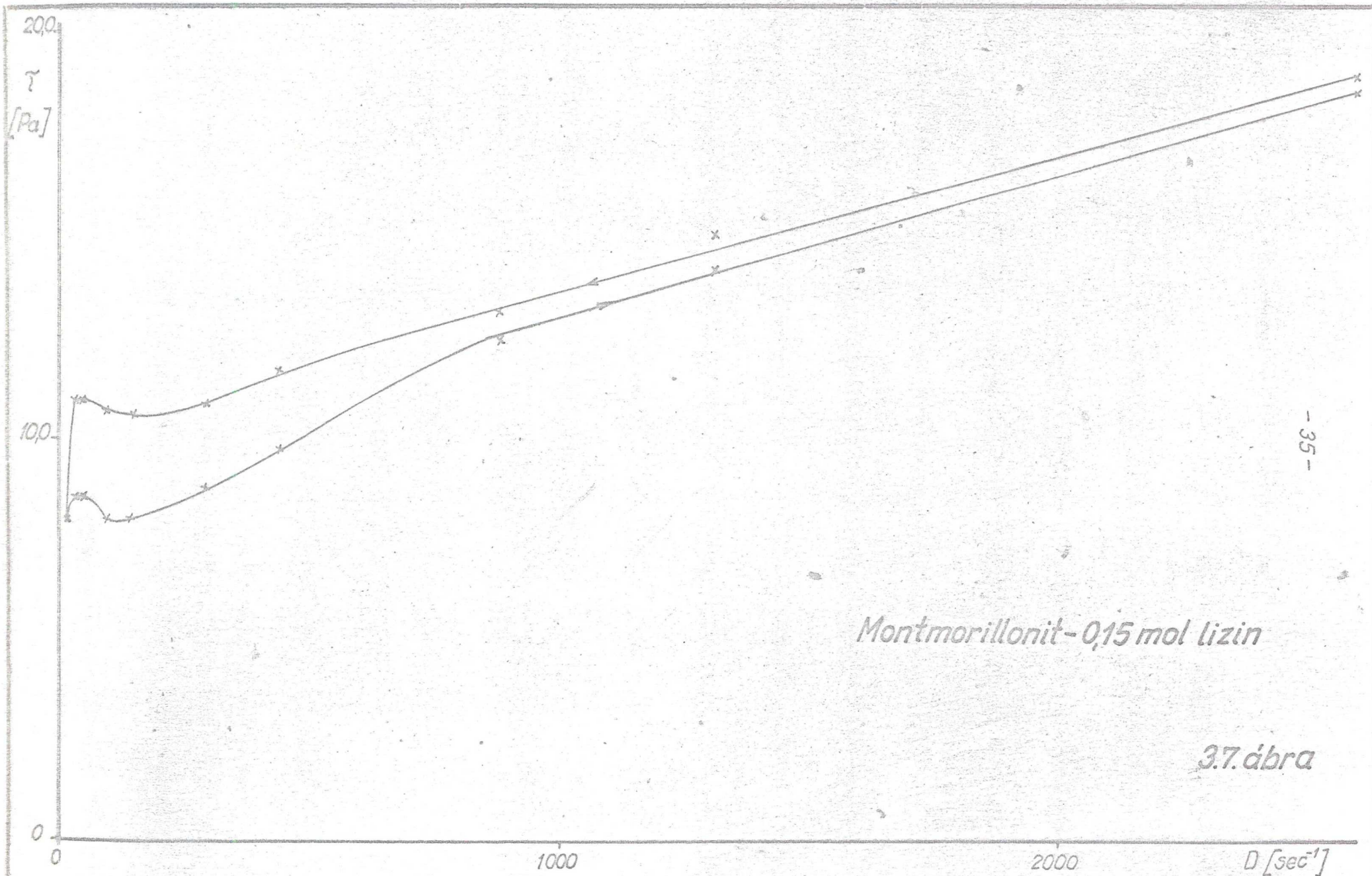
$\dot{\gamma}$ [sec⁻¹]

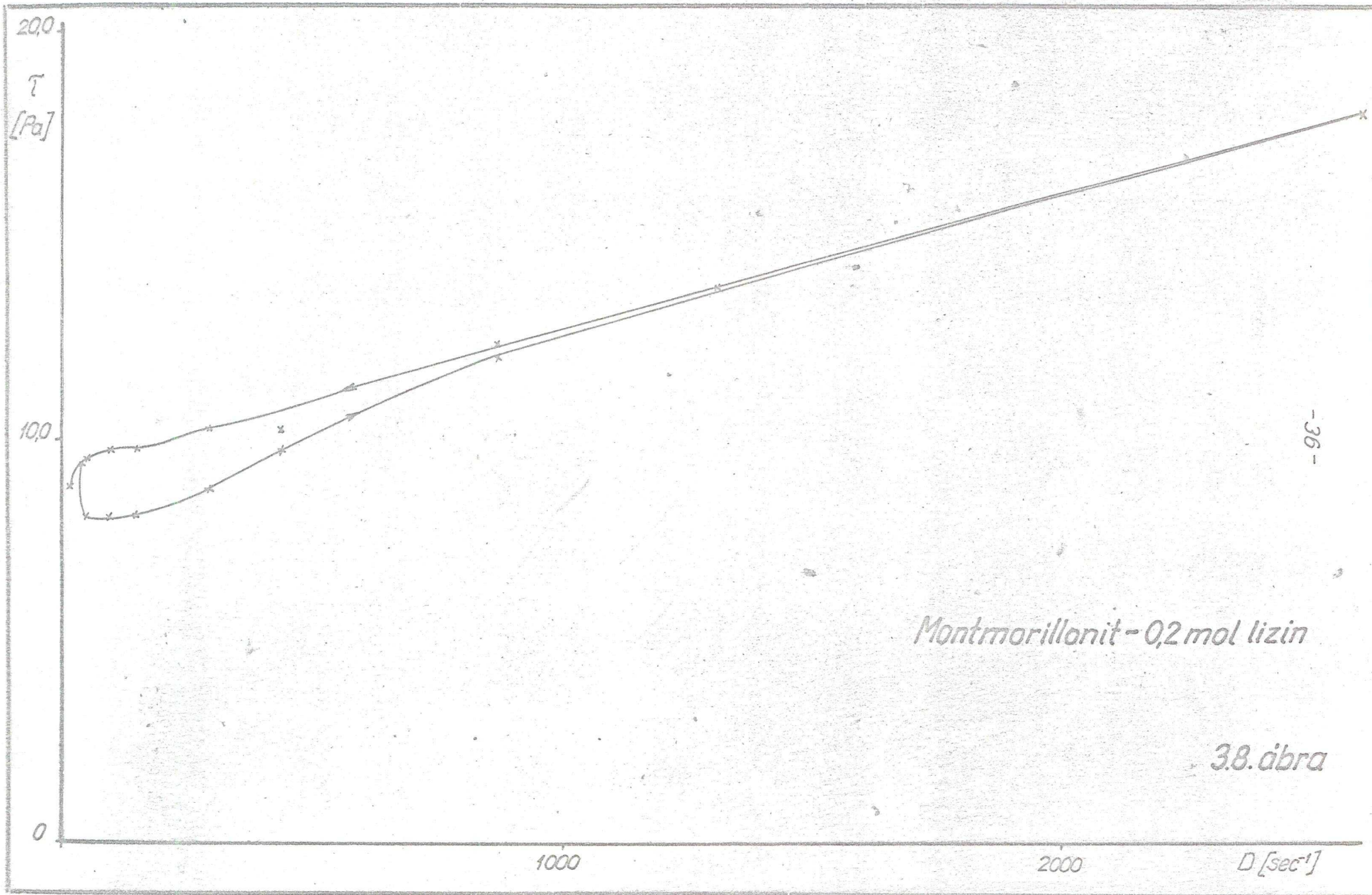


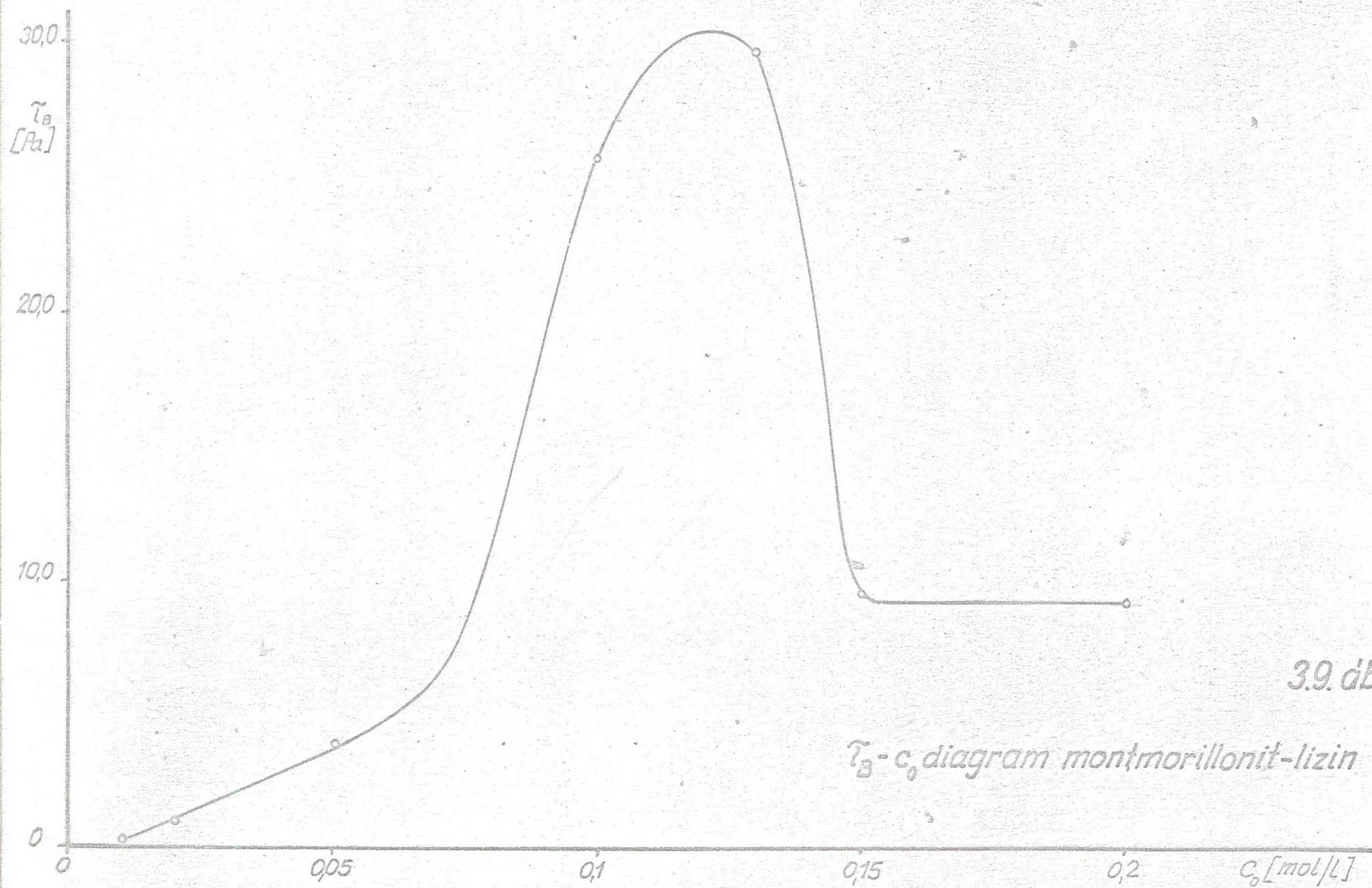






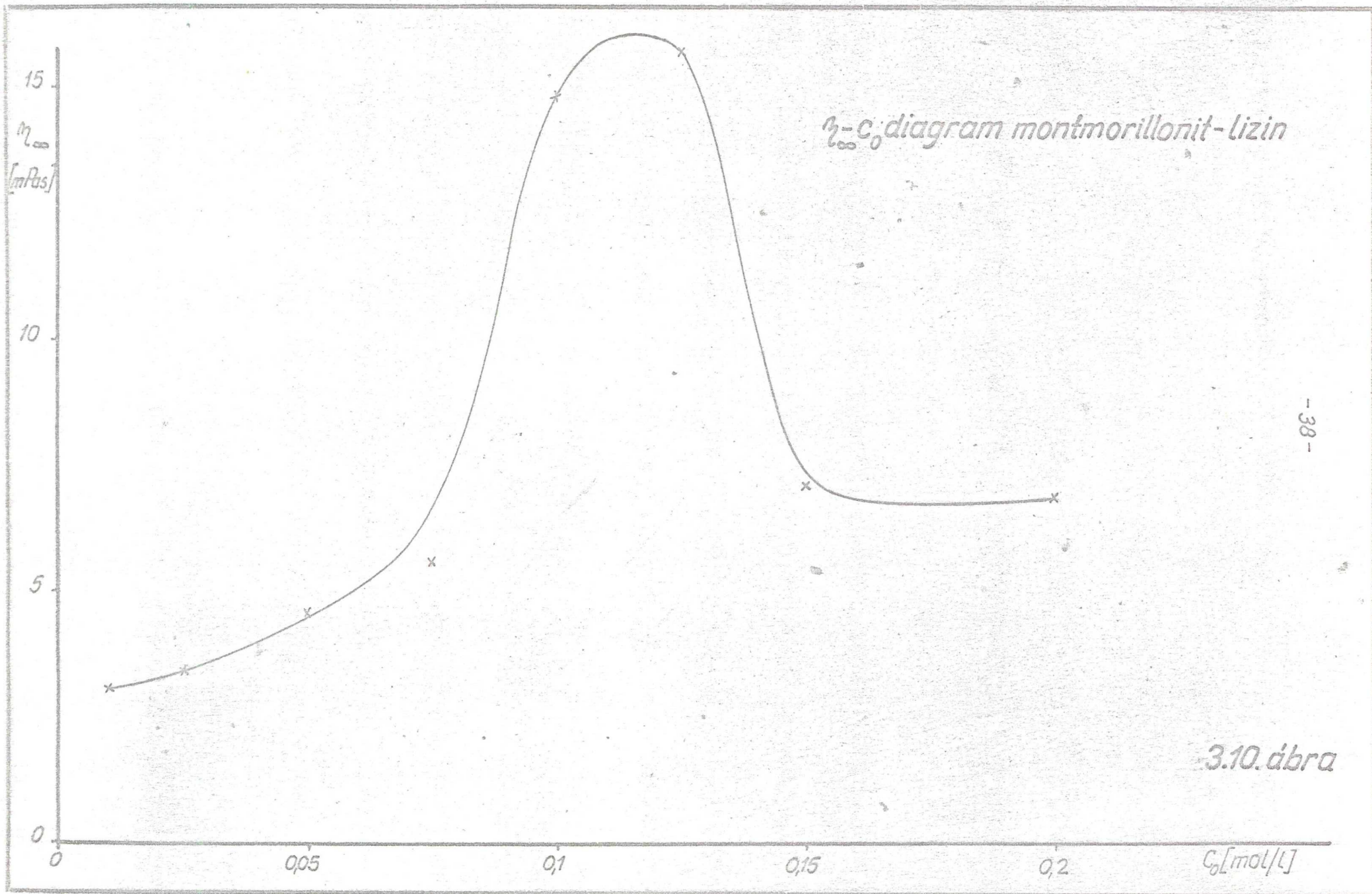


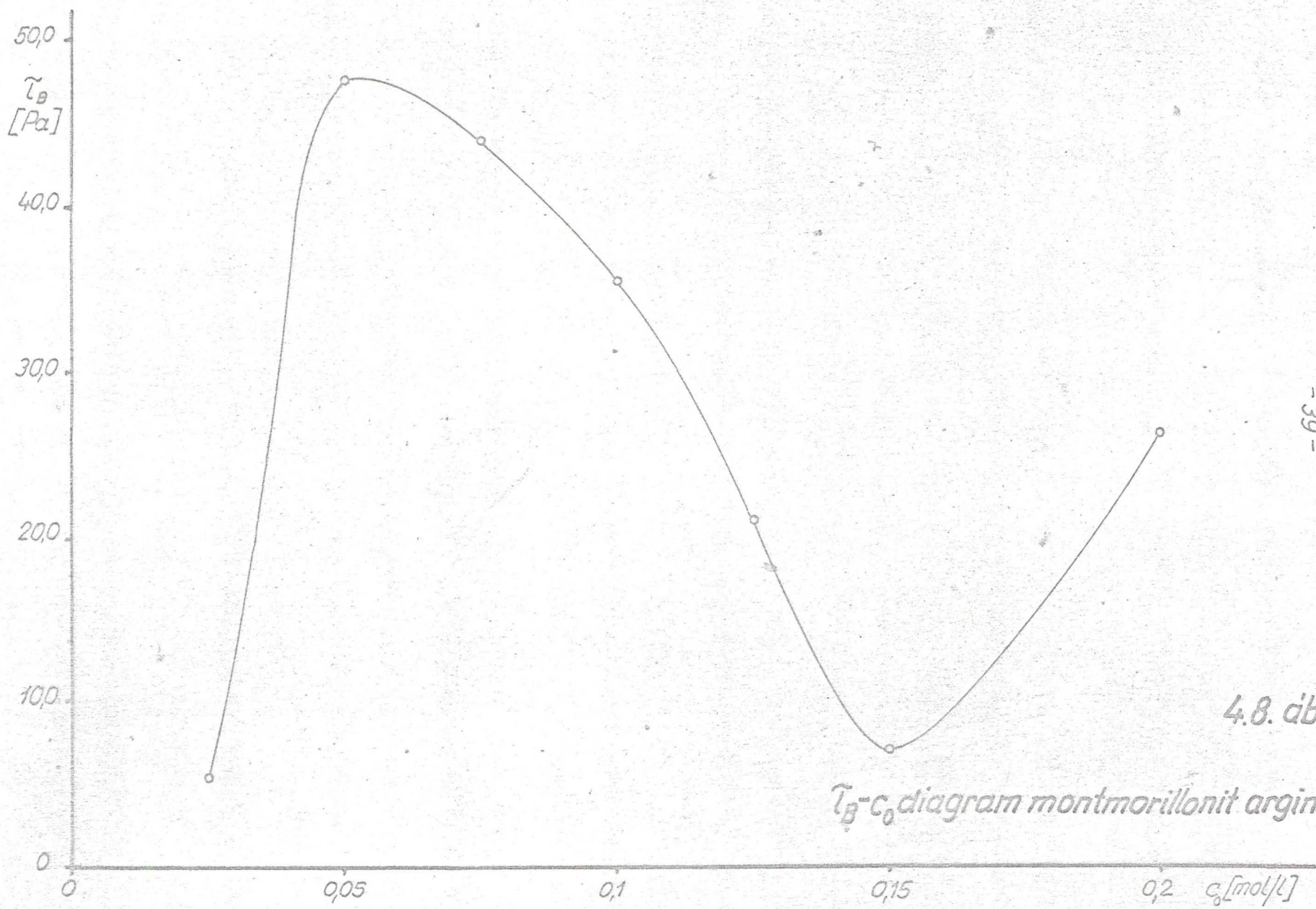




3.9. dbra

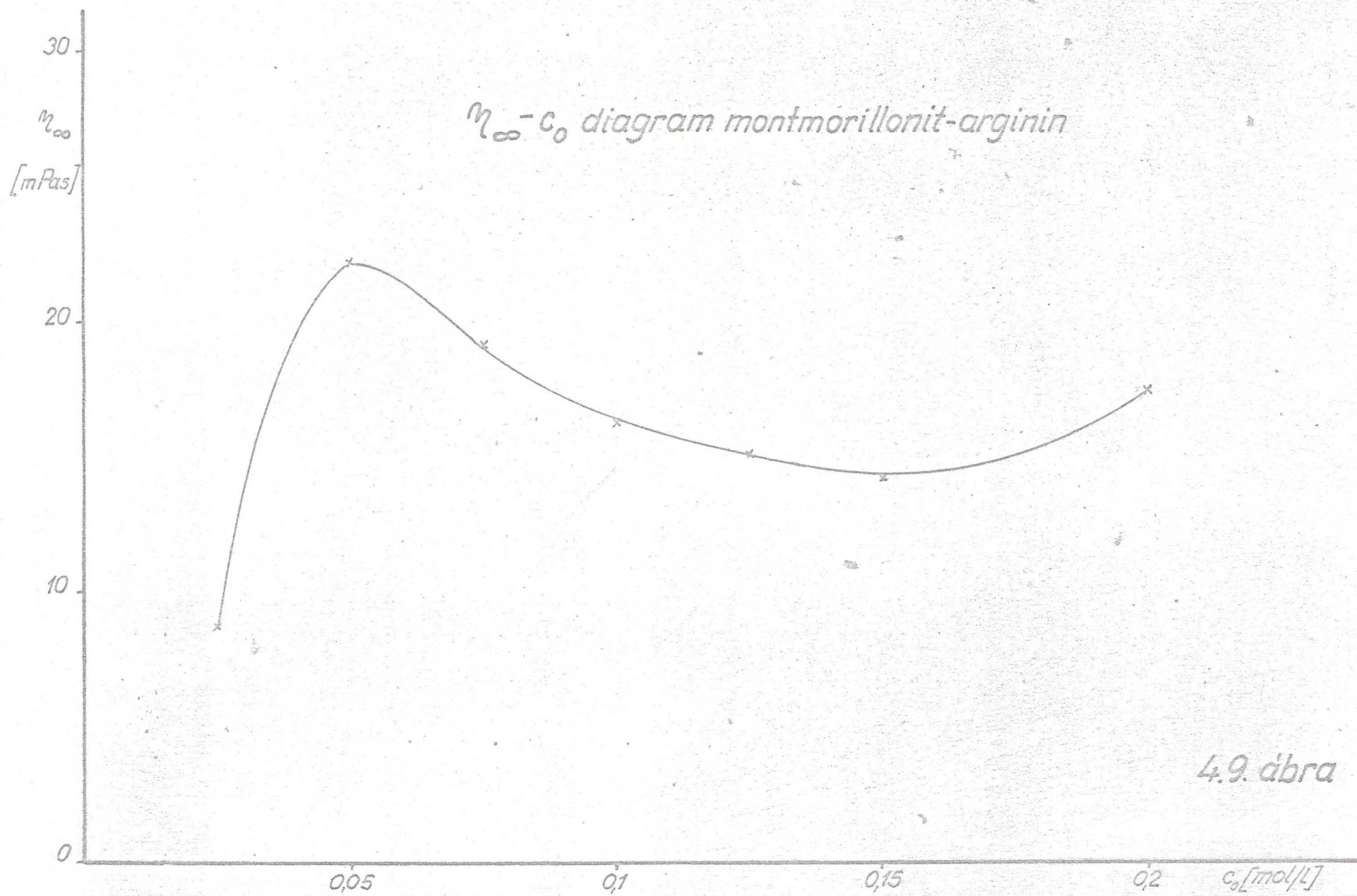
$\tau_B - C_0$ diagram montmorillonit-lizin





$\bar{\tau}_B - c_0$ diagram montmorillonit arginin

4.8. ábra



Sollerblende

Érzékenység: 1000 imp./sec

Időállandó: 40 sec

Erősítés: X 0,6

Diszkriminációs sáv: 20 V

Diszkriminációs alap: 11 V

Goniométer elforgási sebessége: 1°/perc

A kapott d értékek a következők:

montmorillonit: 1,243 nm

montmorillonit-glicin komplex: 1,2949 nm

montmorillonit-lizin komplex: 1,314 nm

montmorillonit-arginin komplex: 1,356 nm

3.1.3. Termikus vizsgálatok

A termikus vizsgálatokat MOM gyártmányú /Paulik-Paulik-Erdoy rendszerű/ Derivatográf-fal végeztem. A termikus vizsgálatok két részből álltak: egyrészt a kiindulási anyagok és komplexek derivatogramját vettem fel, másrészt a komplexek hőkezelését szintén a készülékkel végeztem. A vizsgálatok inert /N₂/ atmoszférában folytak. Először a vizsgálati anyag "bomlását" /érzékenységek, indulási feszültség, bomlóanyag mennyiség/ kellett elvégezni.

A vizsgálati paraméterek a következők voltak:

Bemért minta:	930 mg
Inert anyag:	Al ₂ O ₃
Tégely:	Közepes Pt

Érzékenységek: T : 1200 °C

TG: 200 mg/ < 930 mg esetén/

DTG: 1/10

DTA: 1/10

Indulási feszültség: 100 V

Sebesség : 100°

Dobsebesség : 100°

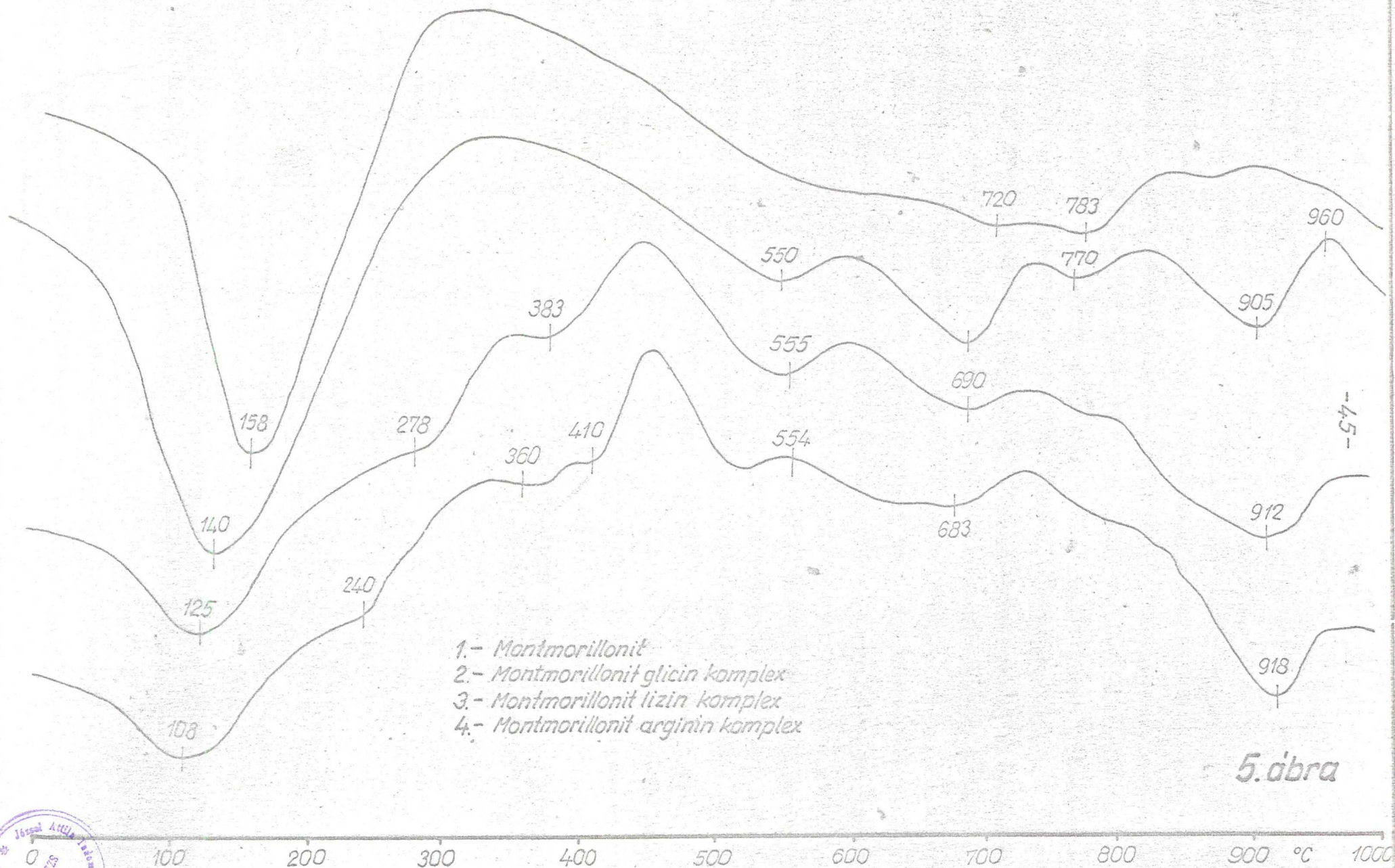
A DTA mérések adatait az 5. táblázat, valamint 5-8. ábrák tartalmazzák. A komplexek alapderivatogramjának felvétele után hőkezelésnek lettek alávetve, annak eldöntésére, hogy tartós hőhatásnak kitőve milyen változást szenved a komplex. A hőkezelés időtartama 1 óra hosszatt tartott. Kemencének a derivatográf kályháját használtam. Ezt mindenekelőtt az indokolta, hogy a hőkezelés utáni változásokat szintén derivatográffal vizsgáltam, s ezzel az eljárással kiküszöbölődtek egy hormál kályhánál tapasztalható hátrányok. Arról van szó, hogy a komplex alacsonyabb /300 °C alatt/ hőmérsékleten történő hőkezelés után, levegőn képes vissza venni adszorpciós vizét. Az ismételt DTA mérés során ez újra jelentkezik és bezavar más folyamatok értelmezésénél. A derivatográf kályha nagy hőtehetetlensége szükségessé teszi, hogy ezt kimérjük, s emiatt kell bevezetni a hőmérséklet mechanikus szabályozását is/ a fűtés kézi ki- és bekapcsolása/. A kemence szabályozhatósága az alsó tartományokban /200 °C alatt/ $\pm 10^{\circ}\text{C}$, míg magasabb hőmérsékleteken $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Mivel a változások során a hőbomlások eléggé szeparáltak, így a kemence hőtehetetlensége a vizsgálatok céljaira megfelel. A derivatográf

4. táblázat

Hőmérséklet °C	Fűtési feszültség V	Idő perc
100	117	13
150	123	20
200	127	23
250	130	25
300	135	30
350	136	35
400	140	40
450	147	45
500	152	50
550	158	55
600	164	60
700	178	70

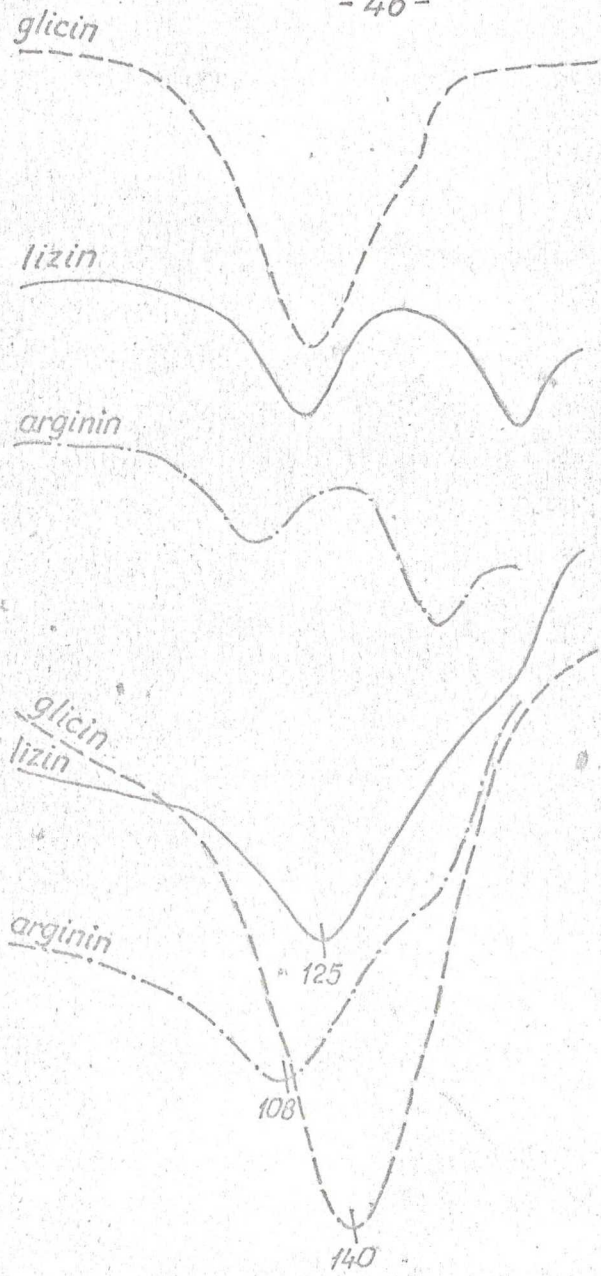
5. táblázat

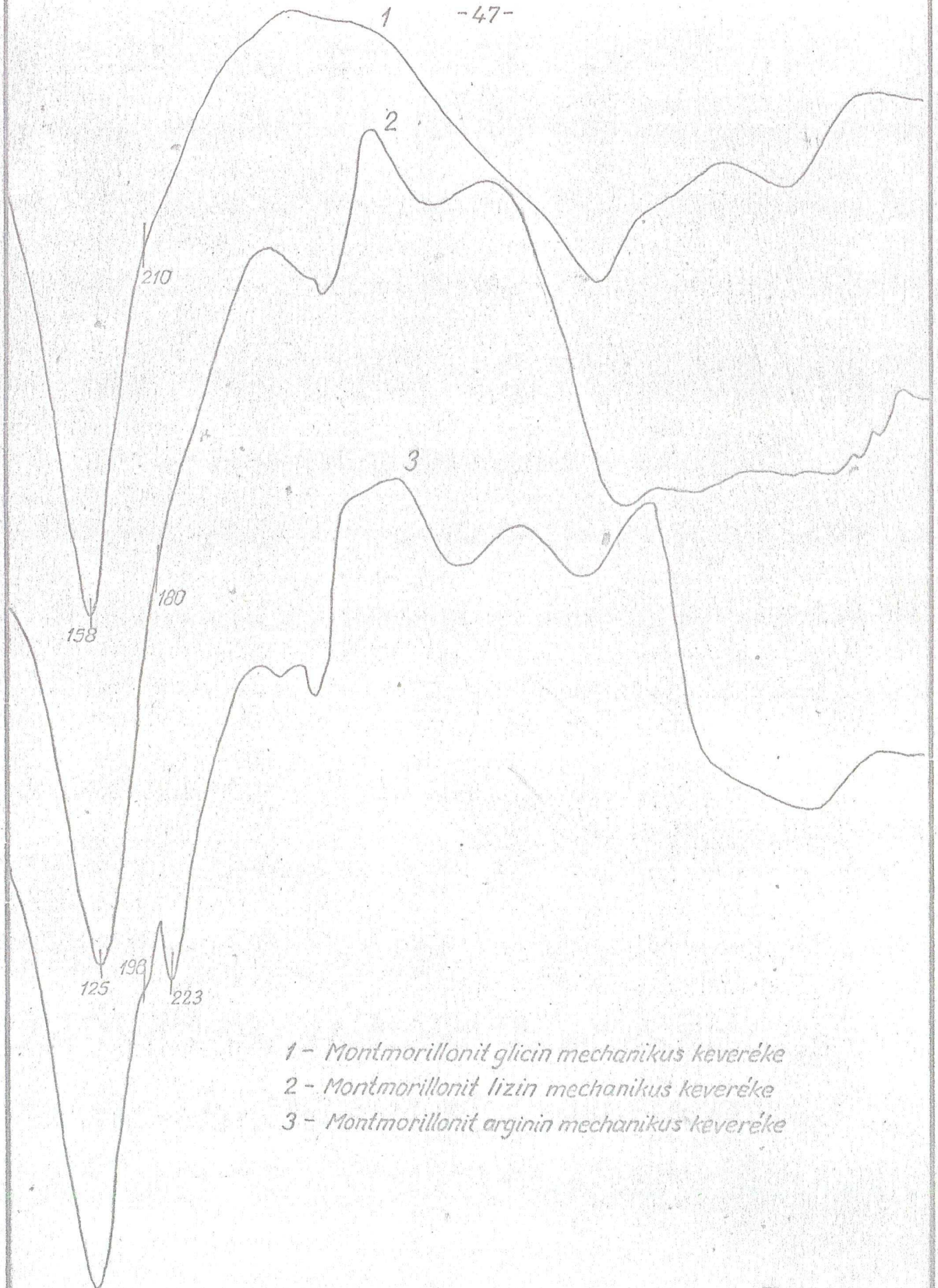
Hőmérséklet- tartomány °C	Montmorillonit	Montmorillonit- - glicin komplex	Montmorillonit- - lizin komplex	Montmorillonit- - arginin komplex
100-200	Szabad+adszorpció viz 158 °C	Szabad+adszorpció viz 140 °C	Szabad+adszorpció viz 125 °C	Szabad viz 108 °C
200-300	-	CO ₂ 210 °C	CO ₂ 278 °C	NH H ₂ N - C = NH ₂ 240 °C
300-400	-	-	2 NH ₃ 383 °C	CO ₂ 360 °C
400-500	-	-	-	NH ₃ 410 °C
500-600	-	CH ₃ - NH ₂ 550 °C	maradék /C ₅ H ₁₀ / 555 °C	maradék /C ₄ H ₈ / 554 °C
600-700	-	szerkezeti OH 690 °C	szerkezeti OH 690 °C	szerkezeti OH 683 °C
700-800	szerkezeti OH 720 °C 780 °C	szerkezeti OH 770 °C	-	-
800-900	szerkezeti OH 872 °C	-	-	-
900-1000	-	szerkezeti OH-905 °C új fázis-exoterm 960 °C	szerkezeti OH-912 °C új fázis exoterm 960 °C	szerkezeti OH-918 °C új fázis - exoterm 960 °C



5. ábra







- 1 - Montmorillonit glicin mechanikus keveréke
- 2 - Montmorillonit lizin mechanikus keveréke
- 3 - Montmorillonit arginin mechanikus keveréke

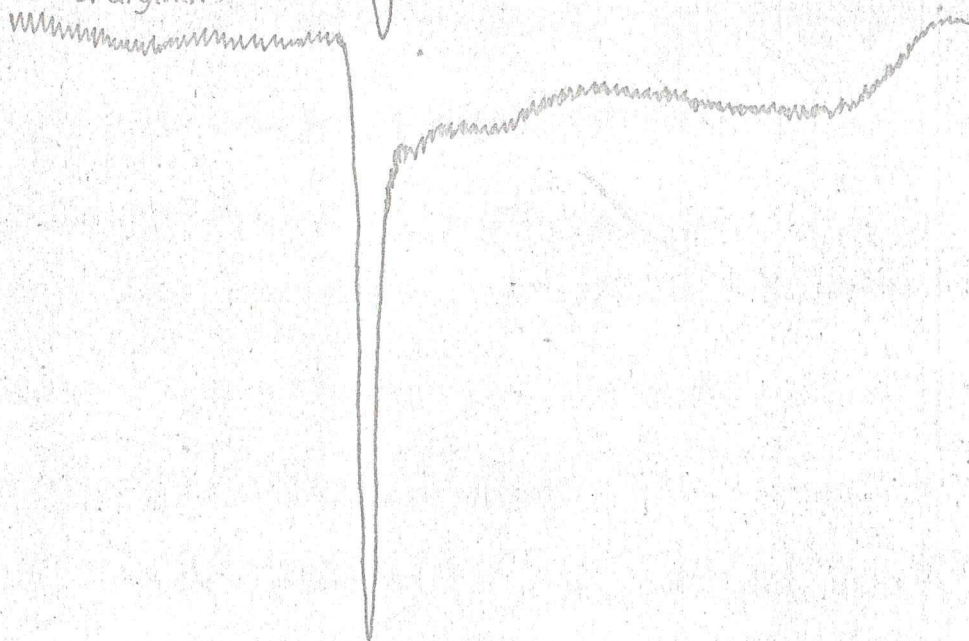
1. glicin



2. lizin



3. arginin



8. ábra

mechanikus részeinek /fűtésszabályzó orsója/ esetenkénti nem megfelelő működése, a fűtési feszültség korrekcióját követelheti meg, amely az összetartozó T-V-t /hőmérséklet-feszültség-idő/ ismeretében /4. táblázat/ lehetővé válik. A komplexeket azokon a hőmérsékleteken hőkezeltém, ahol az alap derivatogramokon változás volt tapasztalható.

3.1.4. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok.

A méréseket PYE UNICAM SP-200-as, és UR-20-as infravörös spektrofotométerekkel végeztem. A felvételek tablettázott minta után készültek. A tabletták készítéséhez 200, illetve 800 mg KBr-hoz 1,0-1,2 illetve 3 mg vizsgálati anyagot mértem be. Referens anyagként a KBr-et használtam. Először a tiszta anyagok, majd a komplexek, végül pedig a hőkezelt minták felvételeit készítettem el.

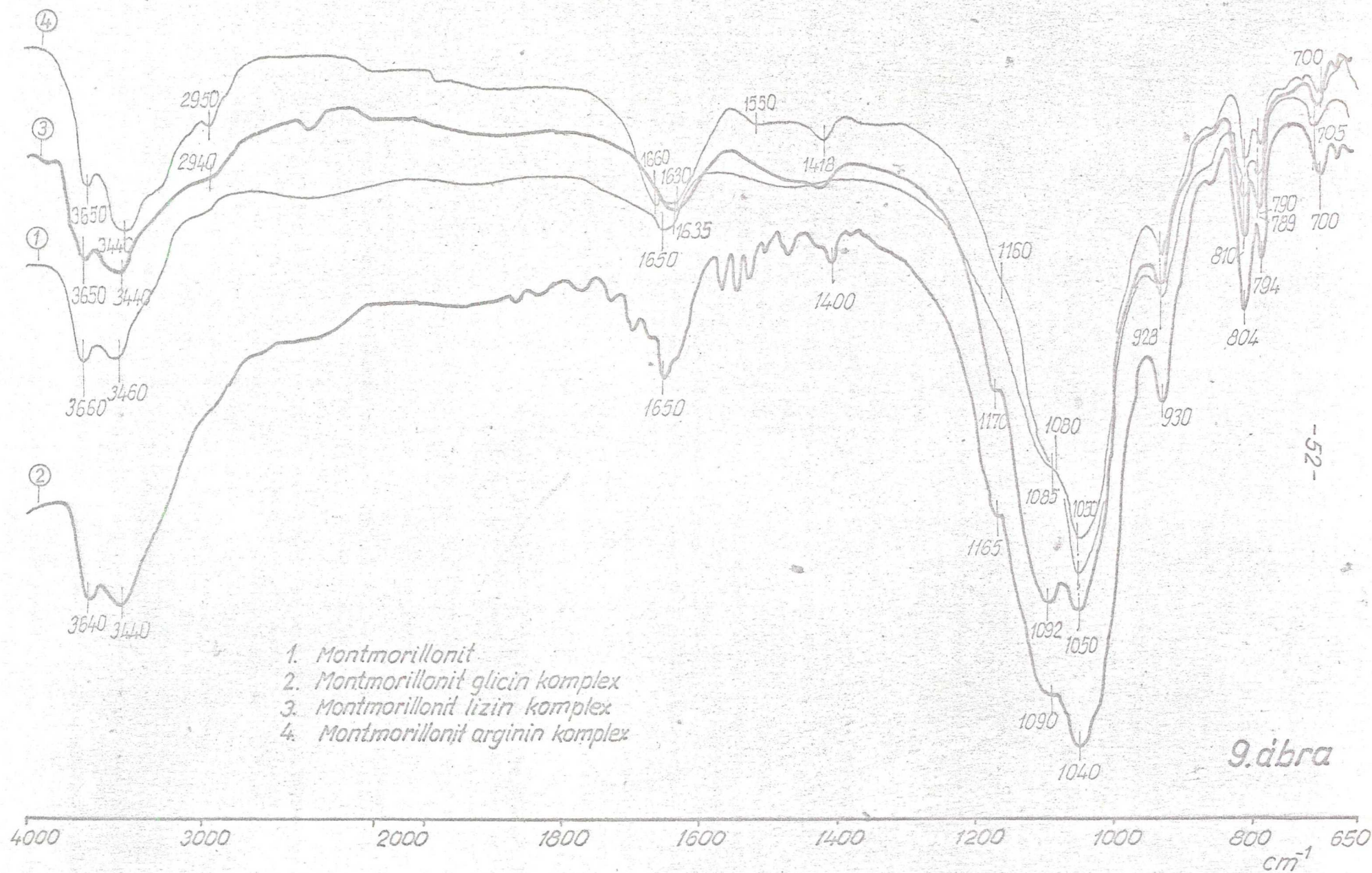
A mérési eredményeket a 6-7. táblázatok, illetve 9-11. ábrák tartalmazzák.

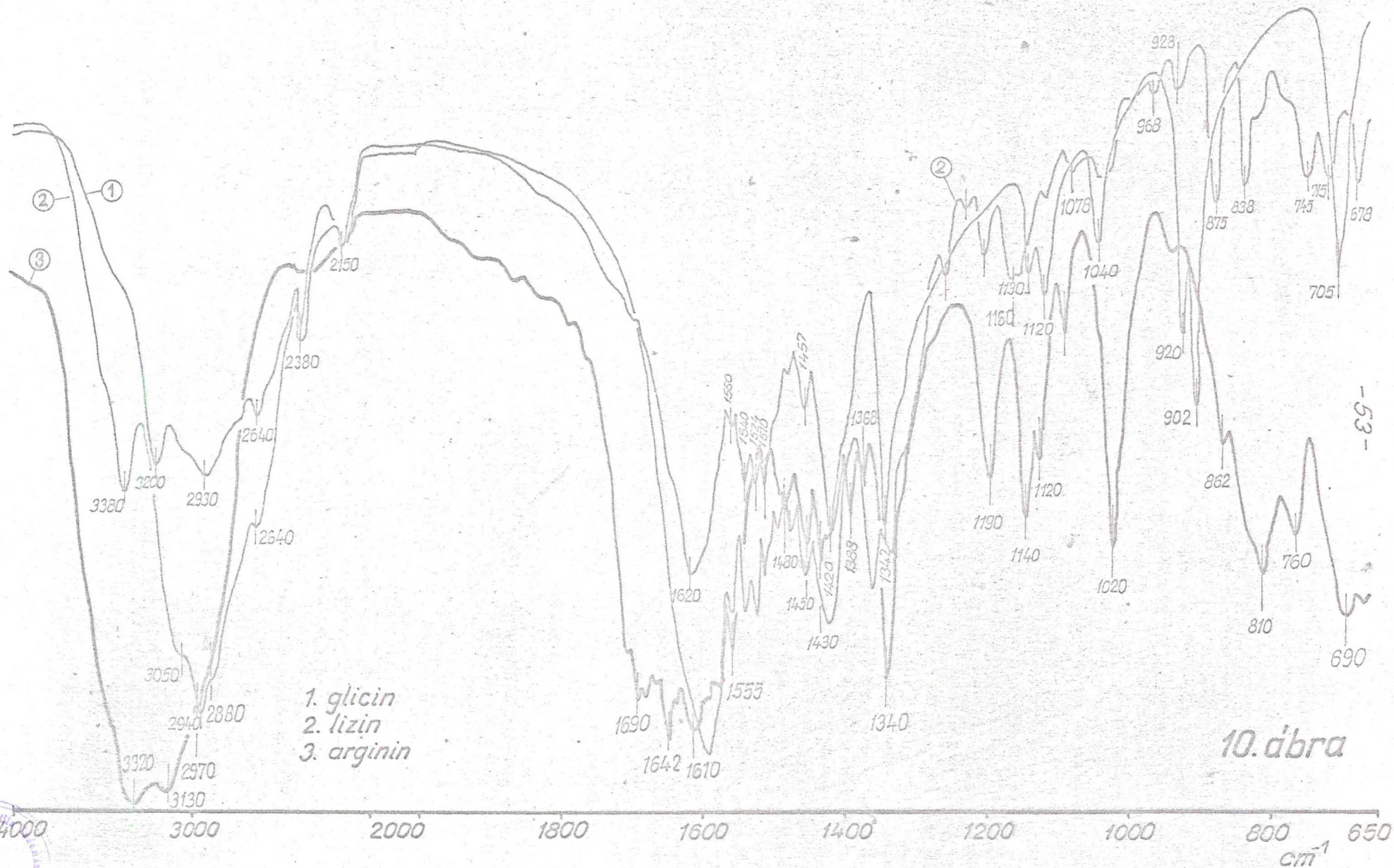
6. táblázat

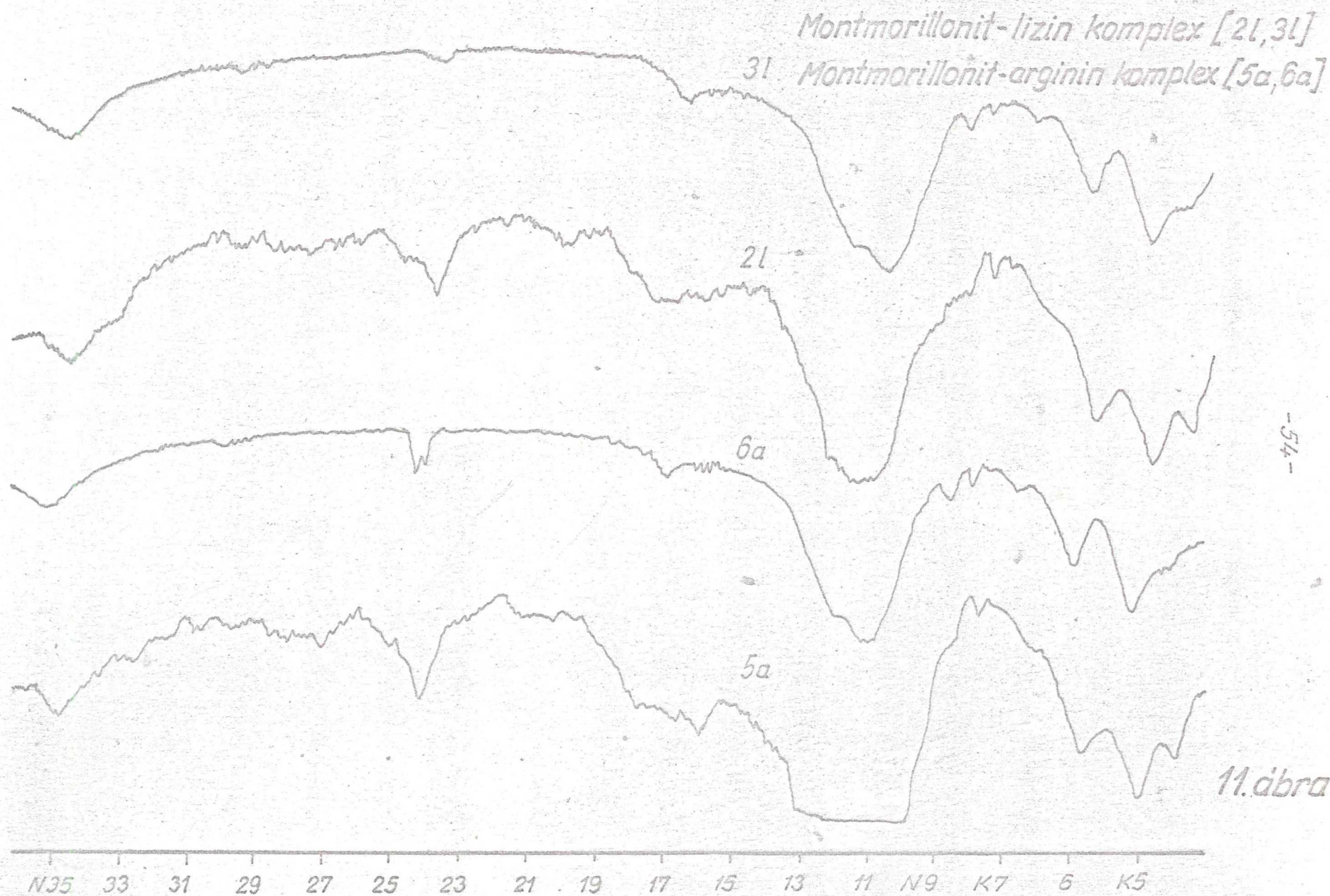
Rezgéstípus	A sáv helye cm ⁻¹	Montmorillonit MÁD-Rátkai bánya	Montmorillonit- -glicin komplex	Montmorillonit- -lizin komplex	Montmorillonit- -arginin komplex
γ Si-O-?	800-700	705	700	700	700
γ Si-O/-Si	850-800	790 810	794 804	789 810	788 810
γ_{as} Si-O/-Al ^{/6/}	1000-830	928	930	928	928
γ_{as} Si-O/-Al ^{/4/}	1055-980	1050	1040	1050	1050
γ_{as} Si-O/-Si	1120-1070	1085	1090	1092	1080
$\gamma_s > CH_2$	1350-1150	-	1165	1170	1160
$\beta_s > CH_2$	1420-1400	-	1400	1412	1418
amid ⁺ II. és $\beta - NH_3$	1570-1480	-	-	-	1550
$\beta - OH$	1680-1600	1650	1650	1635	1630
$\gamma_s^+ - NH_3$	3200-2800	-	-	2940	1660 2950
γ_{H-O-H}	3600-3000	3460	3440	3440	3440
γ_{-OH}	3760-3520	3660	3640	3650	3650

7. táblázat

Vegyülettípus, rezgés típus	A sáv helye cm ⁻¹	Montmorillonit MÁD-KOLD ^U	Montmorillonit lizin komplex 600°C N ₂	Montmorillonit -lizin kompl. 800°C N ₂	Montmorillonit -arginin kompl. 600 °C N ₂	Montmorillonit -arginin komp. 800°C N ₂
SiO ₄ tetraéder,		426	428	-	428	-
AlO ₆ oktaéder	600-350	475	475	485	485	485
alaprezgései		530	560	573	570	570
γ -Si-O-?	800-700	-	740	735	738	735
γ s/Si-O/-Si	850-800	810	810	800	800	800
γ as/Si-O/-Al ^{/6/}	1000-830	920	-	-	-	-
γ as/Si-O/-Al ^{/4/}	1055-980	1040	-	1050	-	1050
γ as/Si-O/-Si	1120-1070	1100	1140	1130	-	1130
β - OH	1680-1600	1650	-	1640	1660	1640
γ H-O-H	3600-3000	3470	3460	3460	3450	3450
γ -OH	3760-3520	3630	-	-	-	-







4. A mérési eredmények kiértékelése.

Az agyagszuszpenziók és a különböző elektrolitok közti kölcsönhatásokat von Olphen /1963/ tanulmányozta be^hatón. Az agyagszuszpenziókhoz adott elektrolitok megváltoztatják a részecskék közti kölcsönhatásokat /él-él; lap-él; lap-lap/. Az elektrolitok koncentrációjától, valamint az ionok minőségétől függően alakulnak ki a különböző strukturájú rendszerek.

Ezen rendszerek tanulmányozása, a fennálló kölcsönhatások tisztázása a reológiai görbék segítségével válik lehetővé.

A montmorillonit szuszpenzióhoz adott különböző koncentrációju és minőségű aminosavakkal előállított rendszerek folyásgörbéin /2.1-4.9. ábrák/ a fellépő kölcsönhatásokat vizsgáltam. Mindhárom esetben koagulált rendszerrel kell számolnunk, $A\tau_B - C_0$, valamint a $\eta_{\infty} - C_0$ diagramokról leolvasható a kölcsönhatások természete. Mindhárom esetben az aminosav koncentrációjának növelése kezdetben a szerkezetképződés irányába hat. Adott koncentrációnál véget ér a koaguláció, további aminosav hozzáadás a rendszer aggregációját idézi elő.

A montmorillonit-glicin szerkezet görbéi hasonló lefutásúak. A $\tau - D$ görbék fel és leszálló ágai keresztezik egymást /2.1. ábra/. Kis nyírási sebességtartományban antitixotróp jelleg adott sebességtől kezdve pedig a tixotróp jelleg dominál. A $\tau - D$ görbékéből számított τ_B értékek és az ehhez tartozó C_0 értékek alapján felrajzolt görbe /2.7. ábra/ valamint a $\eta_{\infty} - C_0$ diagram /2.8. ábra/ a kölcsönhatás természetét világítja meg.

A glicin koncentráció növelésével megindul a koaguláció, 0,05 mól koncentráció után egy plató alakul ki, míg végül a kártyavár struktúra 0,125 mól-nál a legszilárdabb, ezután már aggregációval kell számolnunk. A montmorillonit-lizin sorozat jól reprezentálja a montmorillonit és az aminosav közti kölcsönhatást /3.1.-3.8. ábrák/ A kis aminosav koncentráció még nincs lényeges hatással a montmorillonit folyási tulajdonságaira. Növelve az aminosav koncentrációt a kezdeti kvázi-newtoni jellegű szuszpenzió tixotróp, majd fokozatosan antitixotróp jellegűt ölt. A szuszpenzió reológiájának ilyen megváltozása az adszorpció és nedvesedési tulajdonságok változásával van kapcsolatban. A $\tau_B - C_0$ és az $\eta_{sp} - C_0$ /3.9. - 3.10/ ábrák diagramok alapján szemléletesen követhetők az aminosav okozta változások. A koagulációs szakasz 0,125 mól koncentrációig tart, majd ezután következik az aggregációs szakasz. A montmorillonit-lizin görbéken a változások erőteljesebben jelentkeznek mint a montmorillonit-glicin esetén. Ez részben a lizin molekula minőségével /2 aktiv- NH_2 funkció csoport/, részben nagyságával van összefüggésben.

A montmorillonit-arginin sorozat görbéi hasonló lefutásuak a montmorillonit-lizin görbékhöz. Itt is tapasztalhatók a montmorillonit-lizin-nél elmondottak. A $\tau_B - C_0$ és az $\eta_{sp} - C_0$ diagramokból /4.8.-4.9. ábrák/ a kölcsönhatás természete tisztázható. 0,05 mól koncentrációig tart a koagulációs szakasz, utána következik az aggregációs szakasz. 0,15 mól koncentrációnál a τ_B értékek ismét nőni kezdenek. Az emelkedő szakasz a másodlagos kölcsönhatásokkal van összefüggésben, amikor az aggregátumok felületén elhelyezkedő szerves anyag, valamint az aggregátumok közt elektrosztatikus

/aminocsoportok, karboxilcsoportok, valamint H-hid/hatások következtében egy másodlagos szerkezet kialakulásával kell számolnunk.

A montmorillonit-arginin görbék eltérő jellegét - a montmorillonit-lizin görbéhez viszonyítva - az arginin molekula különbözőségén túl, a guanidino-csoport speciális térszerkezete magyarázza. A reológiai görbék segítségével tisztázódott a kölcsönhatások természete, s a tapasztalatok birtokában megválaszthatók azok az aminosava koncentrációk, amelyek alkalmazásával a komplexek előállíthatók /koagulációs szakasz/.

A reológiai tapasztalatok, valamint az adszorpciós görbék alapján előállított komplexek derivatogramjairól leolvasható a beépült aminosav mennyisége. Mivel az aminosav kationként a rétegeküzi H_3O^+ helyére lép be, s azt fokozatosan lecseréli, ez a folyamat a DTG, (valamint a DTA görbéken jól következő /5-6. ábra/. A montmorillonit-glicin komplex esetén a szabad víz /nedvességtartalom/ és az adszorpciós víz H_3O^+ , illetve a szerves anyag bomlásából adódó első endoterm csúcs még összeolvad, és a DTG görbén csupán inflexiós pont jelzi a két folyamat önálló voltát. A montmorillonit-lizin komplex esetén a DTG csúcs már kettéhasad, a két folyamat külön-külön jelentkezik, a komplex DTA csúcsán pedig egy jól kivehető inflexiós pont található. A montmorillonit-arginin komplexnél a két endoterm csúcs teljesen külön jelentkezik, és a csúcsok alakja is eltér a montmorillonit-lizin csúcsoktól. A montmorillonit-arginin esetén az első endoterm csúcs alakja teljesen megegyezik az agyagok nedvességtar-

talmából eredő 105 °C-os endoterm csúcsal. Az első endoterm csúcs^{ok} /DTA-DTG/ alakja és helye egyben a csere mértékét is tükrözi. Míg a csere kisebb mértékű /montmorillonit-glicin/, addig a DTA görbén jelentkező endoterm csúcs magasabb hőmérsékleten jelentkezik. Ahogy nő a csere mértéke, úgy eszik a csúcs hőmérséklet is, abból következően, hogy eltolódik a szabad-kötött víz arány. Közel kvantitatív csere /montmorillonit-arginin/ esetén már gyakorlatilag csak a szabad víz távozik. A csúcs hőmérsékletek a következőképpen alakultak: 140 °C - 125 °C - 108 °C. Ennek megfelelően a csere mértéke is: glicin lizin arginin.

A TG görbék felhasználásával számolt szerves anyag mennyiségek a következők: a glicin esetén 3,98 g /53 mol/100 g montmorillonit/, a lizinnél 8,17 g /55,88 mol/100 g montmorillonit/, az arginin esetén pedig 13,21 g/75,82 mol/100 g montmorillonit/.

A beépülés módjára a röntgen adatok szolgáltattak felvilágosítással. A kapott adatok /lásd a mérési eredményeknél/ összhangban vannak az irodalomban közölt értékekkel. Ezek szerint mindhárom komplex esetén a szerves anyag monomolekulás réteggént helyezkedik el a montmorillonit felületén.

A montmorillonit-szerves anyag kölcsönhatásnál ismert a montmorillonit védő hatása a szerkezetébe zárt szerves anyag vonatkozásában. Ennek bizonyítására szolgáljon a montmorillonit-aminosav mechanikus keverékének /7. ábra/ valamint a montmorillonit-szerves komplexek /5. ábra/ termogramjainak összevetése.

A keverékek hőbomlása során külön-külön jelentkeznek mind a montmorillonit, mind a szerves anyag csúcsai. Ebben az esetben kölcsönhatásról nem beszélhetünk. A komplexeknél a szerves anyag a montmorillonit részévé válik, ami a bomlási csúcsok esetén abban jut kifejezésre, hogy értékük lényegesen magasabb, mint a keverékek esetén. A glicinnél ez a különbség még csekély $/5^{\circ}\text{C}/$, de a lizin esetén már 60°C , míg az argininnél 40°C . A kölcsönhatás a montmorillonitra is érvényes. A beépült szerves anyag a montmorillonitot stabilizálja. A tiszta montmorillonit harmadik endoterm csúcsa, amely a szerkezet összeomlását jelenti, 870°C -nál jelentkezik. A montmorillonit-glicin esetén ez 905°C -nál, a montmorillonit-lizin esetén 912°C -nál, míg a montmorillonit-arginin esetén 918°C -nál jelenik meg, tehát lényegesen magasabb hőmérsékleteken, mint a tiszta anyag esetén.

A kölcsönhatás természetének kiderítése a hőkezeléses vizsgálatok feladata volt. Az egyes komplexeket azokon a hőfokokon kezeltem, ahol az alapdiagramokon változás volt tapasztalható. Az adott hőfokokon az egyes folyamatok teljesen lejátszódtak. A DTG és TG görbék felhasználásával ki lehetett számítani, hogy a bomlás során a különböző hőmérsékleteken milyen bomlástermékek távoztak a rendszerből. A montmorillonit-glicin-komplex két lépésben, a montmorillonit-lizin komplex három lépésben, míg a montmorillonit-arginin komplex bomlása négy lépésben következett be. Az egyes hőmérséklettartományokban bekövetkező folyamatokat, valamint az eltávozott bomlástermékeket a 5. táblázat szemlélteti.

A táblázatból látszik, hogy az első endoterm csúcs a montmorillonit szabad, illetve adszorpciós vizét tartalmazza.

A második endoterm csúcs már a szerves molekula bomlásából ered, amely a glicin és a lizin esetén CO_2 kihasadás eredménye, míg az agginin esetén a guanidocsoport távozásával függ össze. A lizin következő endoterm csúcsa az ammónia távozásával kapcsolatos, míg az arginin esetén a CO_2 távozásával kell számolnunk. Az ammónia leadása az argininnél ezután $/410^\circ\text{C}/$ következik be. Az $500\text{--}600^\circ\text{C}$ hőmérséklettartomány a maradék szerves anyag távozásának eredménye. Ezután a montmorillonit szerkezeti OH-jainak kilépésével megindul a montmorillonit szerkezeti összeomlása, mely $872\text{--}918^\circ\text{C}$ tartományban befejeződik. A 960°C -os exoterm csúcs új fázis megjelenésére utal. Az aminosavak beépülése kationként történt, tehát a szilikát réteg negatív töltésű részéhez kapcsolódik az $-\dot{\text{N}}\text{H}_3^-$ csoport. A lizin és arginin bomlás közti eltérés, a molekulák szerkezeti különbségén túl, azzal is összefüggésben van, hogy a szilikátréteghez a karboxil-csoporthoz közel lévő $-\dot{\text{N}}\text{H}_3^-$ csoport kapcsolódik, így a karboxil-csoport bizonyos védettséget élvez a guanido-csoporthoz képest. A montmorillonit a bomlás során katalitikus hatást fejt ki, mely az aminosavak tiszta állapotu bomlásával összehasonlítva tűnik ki. / 8. ábra/. Az egyes aminosavakat Al_2O_3 -dal keverve szintén stermikus vizsgálatnak vetettem alá. A két bomlás közti különbség már első ránézésre is kitűnik. Míg a komplexek több lépésben, viszonylag jól szeparáltan bomlanak, addig a tiszta aminosavak egységesen három lépésben bomlanak. A glicinnél először CO_2 hasadás, majd a maradék krakkolódása $/\text{NH}_3; : \text{CH}_2/$ következik két lépésben.



A lizin az első lépésben leadja a CO és a 2NH_3 -t, majd a maradék közel azonos két lépésben távozik. Az arginin először a CO_2 -t adja /nincs védés/, majd a guanidinesoportot, végül a harmadik lépésben távozik a maradék.

A termikus kezelés során a montmorillonit szerkezetben is alapvető változások következnek be.

A tiszta montmorillonit derivatogramján nem találunk exoterm csúcsot a szerkezet összeomlása után. A montmorillonit-glicin esetén ez már az alapderivatogramon is jelentkezik 960°C -nál. A montmorillonit-lizin esetén a 270°C -on kezelt mintánál egy kis exoterm csúcs már jelentkezik, de majd csak a magasabb értékeknél válik erőteljessé. A montmorillonit-arginin komplexnél csak a 360°C -on történő kezelés után jelenik meg az exoterm csúcs.

Az exoterm csúcs az NH_4 -montmorillonitok jellegzetessége. Az a tény, hogy az első komplex esetén az exoterm csúcs mindjárt jelentkezik, míg a másik két komplexnél csak bizonyos hőkezelés után, arra utal, hogy az NH_4 -montmorillonit kialakulása nagyban függ a szerves molekula "mozgékonyaságától". Nagyon jellemző, hogy az exoterm csúcs attól kezdve jelentkezik erőteljesen a diagramokon, mielőtt az NH_3 -csoport lehasadása bekövetkezne. Elfogadható magyarázatnak tűnik, hogy a $-\text{NH}_2$ - montmorillonit az ammónia kihasadással egy H^+ montmorillonittá alakul.

A montmorillonit-szerves anyag kölcsönhatások tisztázásánál a kötésviszonyok ismerete nagy segítséget nyújt. Az infravörös spektroszkópiás eredményekből kitűnik, hogy a montmorillonit és az aminosav sávjai külön-külön jelentkeznek. A szerves sávok kisebb gyakorisággal és kisebb intenzitással jelennek meg.

Ennek a szerves anyag kisebb mennyiségén túl az is oka, hogy a szerves sávokat 1200 cm^{-1} alatt az erős montmorillonit sávok elnyomják. A hőkezelt mintákon 600°C és 800°C -on a szerves sávok eltűntek, de a montmorillonitnál egy új sáv lépett fel, 735 cm^{-1} -nél. Ez a finom sáv a montmorillonit szerkezet változására utal. A sáv fellépése, valamint a 3600 cm^{-1} körül található OH sáv gyengülése, az irodalmi megfigyelések alapján, a trioktaéderes jelleg növekedésével van összefüggésben.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Abelson, P.H./1959/: Geochemistry of Organic Substances. In Researches in Geochemistry, edited by P.H. Abelson. New York: John Wiley and Sons, Inc. 79-103.
2. Berkheiser, V. Mortland, M.M. /1975/: Variability in exchange ion position in smectite dependence on interlayer solvent. Clays and Clay Miner 23 404-410.
3. Berlinger, H.Ö /1975/ Néhány montmorillonit-aminosav komplex előállítására és vizsgálata. Diplomamunka, Szeged.
4. Berlinger, H.:and Grasselly, Gy: /1977/ Studies on Properties of Montmorillonite-Amino Acid Complexes Acta Miner.-Petr.: Szeged XXIII/1 159-164.
5. Berthelot. M.P.E. /1866/: Action de la Chaleur sur la Benzine et sur les Carbures Analogues. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 63 788-793.
6. Berthelot, M./1870/ Méthode Universelle pour Réduire et Saturer d' Hydrogène les Composés Organiques. Ann. Chim. Phys. 20 392-537.
7. Blatter, C. /1974/: The interaction of clay minerals with distilled water and saline State University of New York at Binghamton, Ph.D. 1974. Geology.

8. Chu, C.H. Johnson, L.J. /1979/: Cation-exchange behavior of clays and synthetic aluminosilica gels.
Clays and Clay Miner. 27 87-90.
9. Conway, D. and Libby, W.F. /1958/: The Measurement of Very Slow Reaction Rates; Decarboxylation of Alanine. J. Amer.Chem. Soc. 80. 1077-1084.
10. Degens, E.T./1968/: Geochemie der Sedimente. 236-237.
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
11. Eberl, D. and Hower, J./1977/: The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay
Clays and Clay Miner: 25 215-227.
12. Eslinger, E. Highsmith, P. Albers, D. and De Mayo, B./1979./: Role of iron reduction in the conversion of smectite to illite in bentonites in the Disturbed Belt, Montana
Clays and Clay Miner, 27 5. 327-338.
13. Foscolos, A.E. Powell, T.G. and Gunther, P.R./1976/:
The use of clay minerals and inorganic and organic geochemical indicators for evaluating the degrees of diagenesis and oil generating potential of shales.
Geochim. Cosmochim. Acta 40 953-966.
14. Gut, A. Klapita, Z./1971/ Sorption Complexes of Montmorillonite with Ammonium Organic cations.
Mineralogia Polonica Vol. 2.

15. Ha^rson, W.E./1959/: So^ue Chemical Aspects of Petroleum Genesis. In Researches in Geochemistry, edited by P.^H. Abelson. New York: John Wiley and Sons, Inc. 104-117.
16. Heller-K^alf^ai, L. /1975/ Montmorillonite-alkali halide interaction: a possible mechanism for illitization. Clays and Clay Miner. 23. 462-467.
17. Helsen, J.A. Drieskens, R. Chaussidon, J. /1975/: Position of exchangeable cations in montmorillonites Clays and Clay Miner. 23 334-335.
18. Helly, S. and Sehár, P. /1975/: Adsorption spectra in the infrared region. Akadémia Kiadó, Budapest.
19. Hoyle F. /1955/: Frontiers of Astronomy. Melbourne-London-Toronto: William Heinemann Limited,
20. Jones, J.D. and Vallentyne, J.R. /1960/: Biogeochemistry of Organic Matter-I. Polypeptides and Amino Acids in Fossils and Sediments in Relation to Geothermometry. Geochim et Cosmochim. Acta 21 1-34.
21. Kissné, Bróss Klára: /1974/ Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása. Műszaki Könyvkiadó, Budapest

22. Laura, R.D. and Cloos, P. /1975/: Adsorption of ethylenediamine /EDA/ on montmorillonite saturated with different cations-III. Na-, K- and Li-montmorillonite: ion-exchange, protonation, co-ordination and hydrogen-bonding. Clays and Clay Miner. 23 61-69.
23. Laura, R.D. and Cloos, P. /1975/: Clays and Clay Miner. 23 343-348.
24. Laura, R.D. Cloos, P. and Badot, G. /1975/: Clays and Clay Miner. 23 417-423.
25. Leythaeuser, D. Schaeffer, R.G. and Weiner, B.: /1979/ Generation of low molecular weight hydrocarbons from organic matter in source beds as a function of temperature and facies Chemical Geology 25 95-108.
26. Maksimov, S.P. Lodzevskaja, M.I. /1979/: Bildungsbedingungen und Verteilung gesetzmäßigkeiten von Erdöl- und Erdgas lagern in großen Tiefen. Zeitschrift für angew. Geologie 25 49-63.
27. McBride, M.B. /1977/: Exchangeable cation and solvent effects upon the interlamellar environment of smectites: ESR spin probe studies Clays and Clay Miner. 25 205-210.
28. McBride, M.B. Mortland, M.M. /1975/: Exchange ion positions in smectite: effects on Elektron Spin Resonance of structural iron Clays and Clay Miner. 23 162-164.

29. Meinhold, R. /1977/ Neue Erkenntnisse über die Diagenese disperser organischer Gesteinssubstanzen. Zeitschrift. für ang. Geologie 23.
30. Moenke, H /1962/: Mineralspektren Akademie-Verlag, Berlin.
31. Némecz Ernő /1973/: Agyagásványok Akadémiai Kiadó Budapest.
32. Paul, E.A. Schmidt, E.L. /1961/: Formation of Free Amino Acids in Rhizosphere and Nonrhizosphere Soil. Proc. Soil Sci. Soc. 25 359-362.
33. Philippi, G.T. /1965/: On the depth, time and mechanism of petroleum generation Geochim. Cosmochim. Acta 29 1021-1049.
34. Philippi, G.T. /1974/: The influence of marine and terrestrial source material on the composition of petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 947-966.
35. Philippi, G.T. /1975/: The deep subsurface temperature controlled origin of the gaseous and gasoline-range hydrocarbons of petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta 39 1353-1373.
36. Philippi, G.T. /1977/ Proteins as a possible source material of low molecular weight petroleum hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta 41. 1083-1086.



37. Preuss, B. Gindorf, L. Wintrich, H. /1977/.:
Zur Methodik mikrophotometrischer Untersuchungen an dispers verteilten organischen Substanzen zur Bestimmung des Diagenesezugs von Sedimenten.
Zeitschrift für angew. Geologie 23 385-390.
38. Putman, H.D. and Schmidt, E.L. /1959/. Studies on the Free Amino Acid Fraction of Soils.
Soil Sci. 87 22-27.
39. Robinson, R.S. /1964/ The Duplex Origins of Petroleum.
In Advances in Organic Geochemistry, edited by U. Colombo and G.D. Hobson New York. The Mcmillan Company 7-10.
40. Roleff, E.K. /1965/. Über die Rolle glimmerartigen Schichtsilicaten bei der Entstehung von Erdöls und Erdöllagerstätten. Diss. Heidelberg.
41. Serratos, J.M. /1966/: Infrared analysis of the orientation of pyridine molecules in clay complexes. Clays and Clay Miner. 14 385-395.
42. Serratos, J.M. Johns, W.D. and Shimoyama, A. /1970/. I.R. study of alkylammonium vermiculite complexes. Clays and Clay Miner. 18 107-113.
43. Sheval, S. and Yarov, S. /1979/: The interaction between roundup /glyphosate/ and montmorillonite. Part I. Infrared study of the sorption of glyphosate by montmorillonite.
Clays and Clay Miner. 27 19-28.

44. Shoval, S. and Yariv, S. /1979/: The interaction between roundup /glyphosate/ and montmorillonite. Part II. Ion exchange and sorption of iso-propylammonium by montmorillonite.
Clays and Clay Miner. 27 29-38.
45. Sposito, G. and Mattigod, Sh. V. /1979/: Ideal behavior in Na^+ -trace metal cation exchange on Camp Berteau montmorillonite. Clays and Clay Miner 27. 125-128.
46. Stevenson, F.J./1961/: Some Aspects of the Distribution of Biochemicals in Geologic Environments. Geochim. et Cosmochim. Acta 19 261-271.
47. Stutzmann, Th. and Siffert, B. /1977/: Contribution to the adsorption mechanism of acetamide and polyacrylamide on to clays
Clays and Clay Miner. 25 392-406.
48. Tettendorst, R. and Mc Guire, R.C. /1970/: Implications of Hydroxyl-Oxygen Juxtaposition in layer Silicates. Am. Miner. 55 735-741.
49. Tissot B., Califet-Debyser Y, Deroc G. and Ondin J.L. /1971/: Origin and evolution of hydrocarbons in early Tertiary shales, Paris basin, France, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 55 2177-2193.
50. Tissot B., Durand B., Espitalier J. and Gombaz A. /1974/: Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 58 499-506.

51. Tsunashima, A. Kanamaru, F. Ueda, S. Koizumi, M. and Matsushita, T. /1975/:
Hydrothermal Synthesis of Amino Acid-Montmorillonites and Ammonium-Micas.
Clays and Clay Miner. 23 115-118.
52. Vallentyne, J.R. /1957b/: Thermal Degradation of Amino Acids. Carneg. Instu. Yearbook 56 185-186.
53. Vallentyne, J.R. /1964/: Biogeochemistry of Organic Matter. II. Thermal Reaction Kinetics and Transformation Products of Amino Compounds. Geochim. et. Cosmochim. Acta 28 157-188.
54. Van Damme, A. Crespin, M. Cruz, M.I. Fripiat, J.J. /1977/: Adsorption of safranine by Na^+ , Ni^{2+} and Fe^{3+} montmorillonites.
Clays and Clay Miner. 25 19-25.
55. van der Marel, A.W. and Beutelspacher, H. /1976/:
Atlas Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures.
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
56. van Olphen, H. /1963/: An Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons, New York.
57. Weaver, C.E. /1960/: Possible uses of clay minerals in the search for oil. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 44 1505-1518.
58. Weaver, C.E. and Beck, K.C. /1971/: Claywater diagenesis during burial: How mud becomes gneiss.
Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 134 96.