

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDMÁNYI EGYETEM



Oldott állapotú toxikus nehézfémek terjedésének vizsgálata riolittufában és mészkőben

- Tudományos Diákköri Dolgozat -

2013

Készítette: Németh Gabriella, környezetmérnök Msc hallgató

Témavezető: Dr. Török Ákos, egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Építőanyagok és
Mérnökgeológiai Tanszék

Konzulens: Mlinárik Lilla, PhD hallgató

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Építőanyagok és
Mérnökgeológiai Tanszék

2013. november 5.

Tartalom

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Nehézfémek, esszenciális fémek és jellemzésük.....	6
2.1.1. Ólom.....	7
2.1.2. Cink.....	8
2.2. A kőzetek és a nehézfémek kapcsolata	8
2.3. Riolittufák és mészkövek környezetvédelemben való alkalmazásai	9
2.3.1. Nukleáris hulladéktárolók építése riolittufában.....	10
2.3.2. Természetes kőzetanyagok alkalmazása reaktív gátakban	11
2.3.3. Nehézfémek adszorpciós vizsgálata riolittufában és mészkőben ipari alkalmazhatóságuk céljából	14
2.3.3.1. Nehézfémek zeolitos riolittufákon (valamint salakon) történő adszorpciójának esettanulmányai	14
2.3.3.2. Nehézfémek mészkövön történő adszorpciójának esettanulmányai.....	15
3. Kőzetminták	17
3.1. Riolittufa.....	17
3.2. Durva mészkő.....	17
4. Módszertan.....	19
4.1. Kőzetfizikai vizsgálatok	19
4.1.1. Kőzetminták sűrűségmérése piknométerrel	19
4.1.2. A kőzetek felületi keménységének vizsgálat Duroscoppal	20
4.1.3. Az ultrahang terjedés sebességének meghatározása ultrahangos sebességmérő berendezéssel..	21
4.1.4. Kapilláris vízfelvétel vizsgálat	21
4.1.5. Nyílt porozitás vizsgálat.....	22
4.1.6. Összporozitás vizsgálat	23
4.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolatának laboratóriumi vizsgálata.....	24

4.2.1. Kőzetminták előkészítése	24
4.2.2. Nehézfém oldatokba áztatott kőzetminták nedves analitikai kémiai vizsgálata.....	25
4.2.3. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat.....	26
4.2.3.1. A vizsgálat menete	27
5. Vizsgálatok eredményei	28
5.1. Kőzetfizikai vizsgálatok eredményei	28
5.1.1. Kőzetsűrűség	28
5.1.2. Felületi keménység.....	29
5.1.3. Ultrahang terjedési sebessége kőzetekben.....	30
5.1.4. Kapilláris vízfelvétel	30
5.1.5. Nyílt porozitás	32
5.1.6. Összporozitás.....	33
5.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolat vizsgálatának eredményei.....	34
5.2.1. Nedves analitikai kémia	34
5.2.1.1. Porított kőzetminták vizsgálata	34
5.2.1.2. Próbatetek vizsgálata	35
5.2.2. Röntgen pordiffrakció	36
6. Eredmények értékelése.....	39
6.1. Kőzetfizikai vizsgálatok eredményeinek értelmezése	39
6.1.1. A kőzetek felületi keménysége.....	39
6.1.2. Kőzetminták sűrűsége	39
6.1.3. Az ultrahang terjedési sebessége	39
6.1.4. Kapilláris vízfelvétel	40
6.1.5. Nyílt porozitás	40
6.1.6. Összporozitás.....	40
6.2. Kelatometriás vizsgálatok eredményeinek értelmezése	41
6.2.1. Nehézfém oldatokba áztatott porított kőzetminták vizsgálata.....	41

6.2.2. Próbatestek nehézfém oldat felvételének vizsgálata	41
6.3. Műszeres analitikai vizsgálat eredményeinek értelmezése	43
6.3.1. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat.....	43
7. Vizsgált közetminták környezetvédelmi alkalmazhatóságai	44
8. További tervezett vizsgálatok.....	46
9. Összefoglalás.....	47
10. Absztrakt	48
11. Abstract	49
Irodalomjegyzék.....	50
Köszönetnyilvánítás:	52
Mellékletek.....	53
1. Fizikai paraméterek.....	53
2. Ultrahang terjedési sebesség és felületi keménység vizsgálatok eredményei.....	55
3. Kapilláris vízfelvétel vizsgálat eredményei	57
4. Nyílt porozitás vizsgálat eredményei.....	59

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben nagy hangsúlyt kapott a toxikus nehézfémek vizsgálata talajban, vízben és levegőben egyaránt. Amennyiben ezeket a szférákat jelentős szennyezés éri, úgy az élőlények is, közvetlenül vagy közvetve, jelentős hatásnak vannak kitéve. A felszíni és felszín alatti vizek mozgásával a kőzettestekre is hatással vannak az antropogén eredetű nehézfém szennyezések. A kőzettestek, a nehézfémekkel szennyezett vizekkel érintkezésbe lépve, jelentősen befolyásolják a vizek nehézfém koncentrációját. Így például a mészkő, vagy a riolittufa, kémiai tulajdonságai (ásványos összetétel) révén képes az egyes szennyezőanyagokat megkötni (adszorpció, ásványok felületén kémiai kicsapódással), illetve azokat a természetes geokémiai körfolyamatokból kivonni. Fizikai jellemzőik (porozitás, permeabilitás, pH) pedig befolyásolni tudják a nehézfém tartalmú oldatok hozzáférhetőségét (Aziz és társai, 2008; Yao és társai, 2009; Ismael és társai, 2012; Sdiri és társai, 2012). Ezeket a tulajdonságokat előszeretettel alkalmazzák az ipar számos területén, például szennyvíz-, és füstgáztisztítási eljárásokban, illetve a mezőgazdasági gyakorlatban talajjavításra. Az elmúlt néhány tíz évben jelentős szerepet kaptak a felszín alatti vizek tisztításában reaktív gátak szűrő anyagaként (Roehl és társai, 2005; Thiruvengkatachari és társai, 2008; Moraci és Calabro, 2010; WangYu és társai, 2013), valamint veszélyes hulladéktározók befogadó kőzeteként (Spycher és társai, 2003; U.S. Department of Energy, 2002). A felhasznált építő és díszítő kővek folyamatosan ki vannak téve a városok szennyezett levegőjének egyaránt, köszönhetően a toxikus nehézfémeknek. A mindennapi életben felhasznált kőzetek akkumulálhatják a nehézfémeket, de a kőzetanyag erodálódásával kiszabadulhatnak a környezetbe. Ezért tartom fontosnak a toxikus nehézfémek porózus kőzetekben történő terjedésének vizsgálatát a természetes, és az épített környezet védelmének érdekében is.

Tudományos diákköri dolgozatom célja az, hogy a rendelkezésemre álló publikációk és ismeretek alapján egy-egy hazai, porózus riolittufában, és durva mészkőben megfigyeljem az általam kiválasztott toxikus nehézfém (Zn(II) és Pb(II)) tartalmú oldatok terjedését, megállapítsam a kőzetek nehézfém tartalmú oldatokra gyakorolt hatását (koncentráció csökkentését), illetve ezen kőzetek környezetvédelmi eljárásokban való alkalmazhatóságának további lehetőségét.

2. Irodalmi áttekintés

Tudományos diákköri dolgozatom témájához szorosan kapcsolódó szakirodalmak köre igen szűkös volt. Ezért igyekeztem a témához kapcsolódó vizsgálati módszereket és eljárásokat áttanulmányozni, és felállítani egy sajátos vizsgálati sort, melyet az alábbiakban olvasható irodalmi áttekintés is tükröz.

2.1. Nehézfémek, esszenciális fémek és jellemzésük

A szakirodalomban előforduló, sűrűség szerinti leggyakoribb értelmezés alapján, nehézfémnek nevezik az 5 g/cm^3 -nél nagyobb sűrűségű fémeket és ötvözeit. A határértéknél kisebb sűrűségű fémek neve könnyűfém (Brewer és Scott, 1983). Környezettoxikológiai szempontok alapján a nehézfémek szinonimája: mérgező fém vagy toxikus fém, aminek a definícióját nem övezi konszenzus. A toxikussággal, illetve a környezeti ártalmakkal összefüggő értelmezés szerint általában az ólom (Pb), kadmium (Cd), higany (Hg), arzén (As) tartozik a nehézfémek közé, de sokszor ide sorolnak olyan elemeket is, amelyek nem tartoznak a fémek csoportjába, vagy sűrűségük alapján nem tekinthetők nehézfémnek (Hodgson és társai, 1988).

Az esszenciális fémek a szervezetben igen kis koncentrációban, ún. nyomelemként vannak jelen. Kis koncentrációjuk ellenére jelentőségük nagy: vitaminok, enzimek beépült részei, illetve aktivátorai. A szervezet számára optimális koncentrációban kell rendelkezésre állniuk. A szükségesnél kisebb mennyiségben hiánytüneteket, azt lényegesen meghaladó koncentrációban pedig mérgezést, halált okozhatnak.

A toxikus nehézfémek viselkedéséért döntően kémiai tulajdonságaik felelősek. A bioszférában elemi állapotban nem fordulnak elő. Ionizációs energiájuk viszonylag alacsony, így vizes közegben könnyen alakulnak kationokká: részben vagy teljesen elvesztik vegyértékelektronjaikat. Élő szervezetekre gyakorolt hatásuk hátterében az áll, hogy gyakran, a mérgező fém helyettesíti az enzimekben, és a fehérjékben az esszenciális fémeket (pl. kadmium a cinket). A hidrogénionnak szintén nagy az affinitása a kén, a nitrogén, illetve az oxigén tartalmú ligandumokhoz, ezért a pH szerepe döntő a fémionok, és szerves molekulák közötti reakció szabályozásában. A hidrogénionok versenyeznek a fémionokkal a ligandumokkal való kapcsolódásnál (Morgan és Stumm, 1991).

A nehézfémek toxikus hatását több tényező is befolyásolja:

- expozíciós idő (rövid idejű kitettség esetén akut, hosszan tartó kitettség esetén krónikus toxicitás léphet fel),
- receptor által felvett dózis nagysága,
- receptor fejlődési stádiuma, faja, védekezőképessége,
- milyen formájában van jelen a nehézfém a környezetben,
- nehézfémek oxidációs állapota,
- milyen a reakciója más anyagokkal,
- hogyan történik a nehézfém felvétele a receptor által,
- nehézfém környezeti eloszlása, stb.

2.1.1. Ólom

Az ólom (Pb) a földkéregben gyakori nehézfém, mely főképp antropogén tevékenységek hatására az élőlényekben akut, vagy krónikus toxicitást okoz. Nem esszenciális elem. Az ólom szennyezés fő forrása a korábban használt ólom tartalmú benzin. Jelentős mennyiség tud a talajvízbe kerülni különböző bányászati tevékenységek révén, illetve a levegőben is megtalálható, melynek forrása a bányák meddő anyagainak kiporzása. Jelentősen hozzájárul az ólom szennyezéshez az elem, festék, nyomtató és ólomüveg gyártás is. Az ólom főként a levegőben aeroszolokhoz, szennyvizekben szilárd ásványi fázisokhoz (üledékekhez), talajokban szerves anyagokhoz tud kötődni. Különösen veszélyesek a kolloidális porok, melyek felületén a toxikus szennyezők koncentrálódnak. (A finom porok ($< 0,063 \mu\text{m}$) lassan ülepednek ki az atmoszférából, tartós szennyezőkké válnak, messzire eljutva regionális vagy globális terhelést jelenthetnek.) Az ólom mérgezésnek komoly egészségkárosító hatásai vannak: máj-, és vesekárosodást okoz, csökkenti a hemoglobin képződést, szellemi visszafejlődést és abnormális magzat fejlődést eredményez. A felszívódott ólom több mint 90%-a a vörösvértestekhez kötődik, a vérárammal bejut a májba, vesébe, csontvelőbe és az idegrendszerbe (lágyszöveti raktárakba), ahol átmenetileg tárolódik, majd elsősorban a csontokban, de kisebb mértékben a hajban, valamint a körmökben halmozódik fel (www1). Az emberi szervezet átlagos ólomtartalma 1,7 mg/kg. Szennyezési határértéke a magyarországi talajokban 100 mg/kg; a felszín alatti vizekben 10 $\mu\text{g/l}$, megengedhető mennyisége az ivóvízben 50 $\mu\text{g/l}$ (6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet).

2.1.2. Cink

A cink az emberi szervezetben kis mennyiségben nélkülözhetetlen nyomelem (esszenciális), de túl nagy mennyiségben felszívódva egészségügyi problémákhoz vezet. A cinkhiány tünetei: növekedési visszamaradás, bőrelváltozások, étvágytalanság, szellemi fásultság, késleltetett sebgyógyulás. Viszont, ha túl sok cink kerül a szervezetbe, akkor az mérgezési tüneteket okoz. A ZnCl_2 (cink-klorid) bizonyítottan mérgező hatású, míg a ZnSO_4 (cink-szulfát) tönkreteszi a fogakat. A fokozatosan növekvő cinkterhelést a bányászat, a kohászat, a fosszilis tüzelőanyagok elégetése (légköri ülepedés), illetve a mezőgazdasági tevékenység okozza. A talajban a cink általában Zn^{2+} ion formában fordul elő, de más ionos, és szerves vegyületei is ismertek. A cink a talajokban leginkább alumínium- és vas-oxidokhoz, illetve agyagásványokhoz kötődik. A növények általában a vízzel oldható, és a könnyen kicserélhető formáit veszik fel. A mikroorganizmusok nagy része érzékeny a cinkre. A növények számára a cink kis koncentrációban esszenciális mikroelem, mivel számos enzim alkotórésze és aktivátora is egyben. Szabályozza a szénhidrátok átalakulását és az oxidációs folyamatokat. Talajszennyezés esetén a cink elsősorban a növények gyökerében akkumulálódik (www1).

Szennyezési határértéke a magyarországi talajokban 200 mg/kg; a felszín alatti vizekben 200 $\mu\text{g/l}$ (6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet).

2.2. A kőzetek és a nehézfémek kapcsolata

A toxikus nehézfémek részben természetes, de nagyrészt antropogén tevékenységek hatására (re)mobilizálódnak az egyes geoszférákban. Bár a nehézfémek használata egészen az ókorig nyúlik vissza (mázas kerámiák, üvegek, ékszerek és fegyverek gyártása), mégis leginkább az ipari forradalom óta terjedtek el leginkább a világon. A nehézfémeknek számos forrása van, mint például a vegyipar (festékgyártás), kohászat, bányászat, szennyvíztisztítás, hígtrágyázás, stb. Ezek az ágazatok nagy mennyiségben juttatják a levegőbe, vízbe és a talajba a nehézfémeket, amely így eljut a tápláléklánc révén az emberekhez is.

A kőzetek genetikájukat (képződési körülményüket) tekintve természetes úton tartalmazhatnak nehézfémeket, melyeket műrevaló mennyiség esetén a bányászat

hasznosíthat. A környezet jelentős toxikus nehézfém terhelése (elhagyott bányameddő, szennyezett bányavizek) következtében a kőzeteket is érheti ilyen jellegű szennyezés. Ennek elsődleges oka a fémek felszíni és felszín alatti vizekben való terjedése. A kőzetek fizikai tulajdonságuk és kémiai összetételük révén, valamint földtani helyzetüktől függően, képesek a nehézfém szennyezéseket pufferelni, azonban ez a hatás csak korlátozott ideig használható ki. Egyrészt, mert a kőzetek természetes kőzetképződési körfolyamatokban vesznek részt, és mállásuk révén az immobilizált fémek újra kikerülnek a környezetbe, másrészt, mert a kőzetek fizikai és kémiai tulajdonságuktól függően adott minőségű és mennyiségű fémeket képesek kivonni a természetes nehézfém körfolyamatokból. A kőzetek kétségtelenül szerepet vállalnak a nehézfémek koncentrációjának alakulásában. Ezeket a tulajdonságokat használják ki a természetes kőzetanyagok ipari alkalmazása során.

A kőzetek a toxikus nehézfémeket főképp szorpciós (adszorpció), illetve kémiai kicsapódási (oldhatatlan anyagok kialakulása oldatban végbemenő kémiai reakciók során) folyamatok révén tudják immobilizálni. A degradációs folyamatoknak ebben az esetben igen kis szerepe van. E folyamatok létrejöttét nagyban befolyásolja a nehézfém tartalmú oldat(ok) pH-ja, hőmérséklete, sótartalma, illetve a kőzetek ásványos összetétele, porozitása, egyéb fizikai tulajdonságai (Roehl és társai, 2005).

Az előbbieken említett tényeket néhány esettanulmány segítségével szemléltetem.

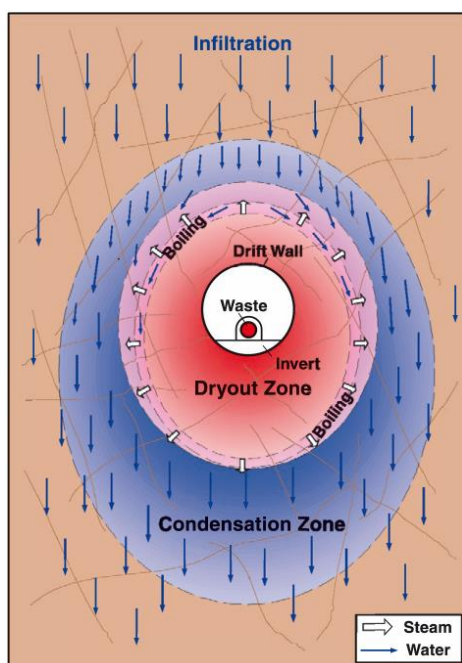
2.3. Riolittufák és mészkövek környezetvédelemben való alkalmazásai

Több publikált kísérlet számol be arról, hogy, hogyan lehet a riolittufákat, mészköveket, kémiai és fizikai tulajdonságuknál fogva nehézfém tartalmú vizes oldatok megtisztítására alkalmazni, például szennyvíztisztítási eljárásokban, felszín alatti vizek, vagy talajok remediációjában, így segítve a szennyezőanyagok megkötődését (Ismael és társai, 2012; Aziz és társai, 2008; Sdiri és társai, 2012; Yao és társai, 2009). A számos publikációból szeretném azokat kiemelni, melyek a vizsgálataim során gyűjtött eredmények és tapasztalatok értelmezésében fontos szerepet játszottak.

2.3.1. Nukleáris hulladéktárolók építése riolittufában

A szakirodalmakban olvasott ipari alkalmazási módszerek tükrözik azt, hogy a természetes kőzetek, mint például a riolittufa, hogyan is befolyásolják a természetben a szennyezőanyagok terjedését, az egyes körfolyamatokban való részvételüket. Erre jó példaként szolgál a nevadai Yucca Mountain projekt (Bodvarsson és társai, 1999).

Az elmúlt évtizedekben a riolittufák nem csak vegyipari alkalmazhatóságukkal váltak közkezdvelt kutatási témává. Az Amerikai Egyesült Államokban az 1980-as években megindult egy nemzeti, nagy aktivitású, radioaktív hulladéktároló kiépítése, mely az európai gyakorlattól eltérően nem agyagba vagy gránitba épült, hanem meglepő módon a Nevada államban található Yucca Mountain riolittufájába. Ez azért is érdekes, mert a tároló egy olyan befogadó kőzetbe lett tervezve, mely a telítetlen zónában helyezkedik el, vagyis folyamatosan ki van téve a felszíni és felszín alatti vizek hatásának. A tervezők helyszín, és kőzetanyag választása meglepő, és elgondolkodtató is volt egyben. A tervek szerint a tároló működése során nagy mennyiségű hőt ad le a környezetének. A felszínről beszivárgott víz a telítetlen zónában található mesterséges tároló közelébe érve felmelegszik, majd a felmelegített víz és vízgőz távozik a tározótól a kisebb nyomás irányában, ahol a hidegebb kőzetsztruktúrákban a vízgőz lecsapódik, és elvezetődik (2.1. ábra, Spycher és társai, 2003).



2.1. ábra. A Yucca Mountain nukleáris hulladéktároló (USA) működése során kialakuló hidrodinamikai folyamatok sematikus modellje (Spycher és társai, 2003). Jelmagyarázat: Steam-Vízgőz; Water-víz; Boiling-Felforrás; Dryout Zone-Vízmentes zóna; Condensation Zone-Kondenzációs zóna; Infiltration-Beszivárgás; Drift Wall-Tároló fala; Waste-Hulladék.

A riolittufán (mely magas zeolit tartalommal rendelkezik) végzett kísérletek és számítógépes szimulációk szerint, a tározóból az idő előrehaladtával kiszabaduló oldatokból a toxikus nehézfémek (urán (U), ólom (Pb), tórium (Th), réz (Cu), cink (Zn), stb.) jelentős mennyiségben kötődnek meg a befogadó kőzetben (vagyis a zeolitos riolittufán), és a környezetterhelés így csökkenthető (U.S. Department of Energy, 2002). A tározó működése során a felszínről beszivárgó meteorikus vizek a riolittufa agyagosodását elősegítik, és így a riolittufába mélyített tározó körül természetes úton egy agyagos réteg alakul ki, ami biztosítja a későbbiekben a szennyezőanyagok, így a toxikus nehézfém tartalmú oldatok tisztulását.

Bár elsőre talán különösnek tűnik ez a fajta tározó kialakítás, azonban a laboratóriumi és terepi vizsgálatokból egyértelműen kiderül, hogy a riolittufa, melybe a tározót tervezték, ásványtani és kémiai tulajdonságai révén képes a mesterséges eredetű nehézfém oldatok megkötődésében jelentős szerepet vállalni. Természetesen a riolittufa nehézfém megkötő képességét ebben az esetben is számtalan tényező befolyásolhatja (például a nehézfém oldat koncentrációjának és mennyiségének, illetve a területen található riolittufa zeolit és agyag tartalmának változása, a felszínről beszivárgó víz mennyisége, pH-ja és összetétele, stb.), melyeket figyelembe vettek a tervezők is, és számos szimulációt végeztek a különböző eshetőségekre. Az eredmények alapján így is hosszútávon megbízhatónak tartották a tározót befogadó kőzetét kémiai, fizikai és egyéb mérnöki szempontokból (U.S. Department of Energy, 2002).

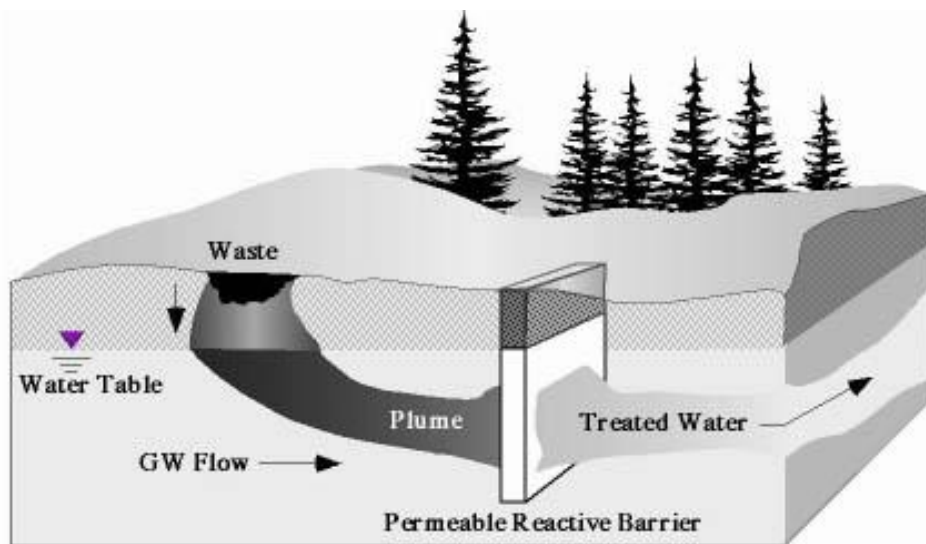
Ez az alkalmazási módszer megerősített abban az elgondolásban, miszerint egyes kőzetanyagok természetes körülményeik közt képesek a mesterséges eredetű nehézfém oldatokból a toxikus nehézfémeket kivonni, és azokat izolálni a földtani közegektől.

2.3.2. Természetes kőzetanyagok alkalmazása reaktív gátakban

A felszín alatti vizek tisztítására számtalan módszer lett kidolgozva, ám ezek az eljárások költségesek, és sok időt vesznek igénybe. A jelenlegi gazdasági viszonyok mellett a környezeti kármentesítési munkálatok megkövetelik a költséghatékony, és könnyen elérhető természetes anyagok használatát. Ilyen célokkal dolgozták ki a reaktív gátak alkalmazását felszín alatti vizek megtisztítására (Thiruvengkatachari és társai, 2008; Roehl és társai, 2005). Az első reaktív gátakat az 1970-es évektől kezdték el használni bányavizek tisztítására (Pearson és McDonnell, 1975; Hedin és társai, 1994). A gát anyaga mészkő volt. Az első gyakorlati alkalmazásra 1999-ben került sor: a Savannah-folyó menti szénbányászás

következtében szennyezett felszín alatti víz tisztítása (Dél- Karolina-USA) (Thiruvengkatachari és társai, 2008). A későbbiekben más gátanyagok is elterjedtek az eltérő környezeti kihívások és anyagi megfontolások miatt.

A reaktív gátakat, a felszín alatti vizek áramlására merőlegesen, a felszín alá mélyítik. A reaktív gátak különböző porózus, természetes anyagokból (lignit, őrölt cement, dolomit, mészkő, horzsakő, vas alapú szemcsés őrlemény (ZVI), vörös iszap stb.) állnak. Ezeken áthaladva a szennyezett felszín alatti vizekből a szennyezőanyagok (szerves szennyező anyagok, nehézfémek, stb.) kémiai-fizikai úton kiválnak: megkötődnek vagy kicsapódnak (2.2. ábra). A különböző környezeti feltételek, anyagi megfontolások, valamint a felhasználásra kerülő természetes anyagok meglehetősen egyszerű elérhetősége fontossá teszi a technológia további fejlesztését.



2.2. ábra. Permeabilis reaktív gát működésének sematikus rajza (Waste-szennyező; Plume-Csóva; Treated Water-Kezelt víz; Water Table-Víztükör; GW Flow-Felszín alatti víz áramlása) (www.2).

Wang és társai (2013) egy frissen publikált cikkében mészkövet, és aprított betont vizsgáltak abból a célból, hogy a felszín alatti vizekből a Fe (II) ionokat (vas (II) ion) tartalmazó oldatokat ki tudják vonni. A vizsgálatok során 7,6 cm átmérőjű és 30,5 cm hosszú hengerekbe töltötték az aprított vizsgálati anyagokat. Az egyik hengerbe csak mészkövet, a másikba pedig csak aprított betont töltöttek. Az oszlopok aljánál egy beömlési ponton 25 °C-os, 50 mg/l-es koncentrációjú FeCl_2 (vas-klorid) oldatot szivárogtattak be perisztaltikus szivattyú segítségével. A henger hossza mentén három ponton kivezetéseket hoztak létre azért, hogy a nyílt pórusokban áramló oldatból adott időközönként mintákat tudjanak venni. A hengerek tetőpontján, a kivezetési ponton, a maradék oldatot is elvezették. Az oldatokat ICP-AES (induktív csatolású plazma- atomemissziós spektrometria) technológiával vizsgálták meg, és

mérték az oldat koncentráció csökkenését. A töltő anyagokat, a mészkövet és az aprított betont, röntgen pordiffrakciós módszerrel (XRD) vizsgálták meg. Ennek segítségével a vizsgált anyagok felületén kicsapódó fémeket is meg lehetett állapítani. A vizsgálati eredmények összevetése alapján úgy találták, hogy a nagy porozitású anyagok 99,4 %-ban kötötték meg a Fe (II) ionokat. A megkötődés egyrészt a pórusok felületén adszorpciós folyamatok révén, másrészt vas-karbonátként ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2$ - sziderit ásvány) való kicsapódással történt. Mértéke a pórusok számával egyenes arányban van. A kicsapódások miatt a pórusok egy része eltömődhet, de a mérések szerint nem számottevő a jelenség. A vizsgált mészkő, és beton egyaránt hozzájárult a Fe (II) ionok koncentrációjának jelentős csökkentéséhez az oldatban. A próbatestek kivezető nyílásán távozó oldatok mért értékei alacsonyabbak voltak azon US EPA ivóvíz határértékénél (0,3 mg/l), melyet az egyesült államokbeli Floridában figyelembe vesznek. A porított mintákhoz képest (32,9 g Fe (II)/ kg mészkő; 27,9 g Fe(II)/ kg beton) az aprított mészkő (4,06 g Fe(II)/ kg mészkő), és az aprított beton (3,80 g Fe(II)/ kg beton) is kisebb mennyiségben tudott Fe(II)-iont kivonni az oldatokból. Ez elegendő volt a felszín alatti vizek határértékének betartásához. A kapott laboratóriumi eredmények még további, terepi vizsgálatokkal való kiegészítést igényelnek.

Wang és társainak (2013) munkájához hasonlóan Moraci és Calabro (2010) is végzett kísérleteket reaktív gátak anyagának vizsgálata terén. A sokszor alkalmazott Fe^0 (fém vas-zero-valent iron ZVI) költséges beszerzése miatt igyekeztek olyan anyagkeveréket találni, melynek nehézfém megkötő képessége nem marad el a korábban alkalmazottéhoz képest, viszont jelentősen csökkenti a felhasználható reaktív gát anyagköltségeit. Így esett a választás az olaszországi Lipariról származó, vulkáni eredetű horzsakőre, melynek nagy porozitása és ásványos összetétele hozzájárult a nehézfémekkel szennyezett felszín alatti víz megtisztításához. A vizsgálati módszer hasonló volt Wangék módszeréhez (2013), miszerint az aprított adszorbens anyagot egy 0,5-1 m hosszú és 5 cm belső átmérőjű plexi hengerbe töltötték, amelynek számos ponton volt kivezetése a minta oldat lefejtésére. A nehézfém (réz (Cu) és nikkel (Ni)) tartalmú oldatot (50, illetve 500 mg/l) egy szivattyú segítségével 43 napon keresztül (1032 óra) áramoltatták át a mintahengereken. A vizsgálat végeztével a töltő anyagokat atomabszorpciós spektroszkópiás módszerrel vizsgálták meg, és nyomon követték a töltőanyag réz illetve nikkel koncentrációjának változását.

Ebben a tudományos publikációban horzsakövek vizsgálatáról van szó. Az általam vizsgált riolittufa szintén tartalmazott jelentős mennyiségű horzsakövet, így fontossá vált ezen anyag nehézfémekkel szembeni viselkedésének megismerése korábbi, tudományos tapasztalatok alapján.

Ebben az alfejezetben tárgyalt tudományos megfigyelési módszerek (reaktív gát anyag vizsgálatának kivitelezése laboratóriumi körülmények között) és tapasztalatok, nagyban hozzájárultak az általam alkalmazott kísérletsor összeállításához, és a kapott eredmények értékeléséhez, értelmezéséhez.

2.3.3. Nehézfémek adszorpciós vizsgálata riolittufában és mészkőben ipari alkalmazhatóságuk céljából

A mészkövek és a riolittufák ipari, mezőgazdasági és környezetvédelmi eljárásokban történő alkalmazását számos vegyipari kutatás előzte meg, melyek a kőzetek adszorpciós tulajdonságainak megismerésére irányultak. Az ebben a témában megjelent tudományos cikkek, és tanulmányok száma rendkívül nagy. Az alábbiakban néhány, az elmúlt évek legfrissebb tudományos eredményeit felsoroló tanulmány, publikáció ismeretanyagát mutatom be.

2.3.3.1. Nehézfémek zeolitos riolittufákon (valamint salakon) történő adszorpciójának esettanulmányai

Kwon és társainak (2009) munkája során koreai vulkáni salak kadmium(II) (Cd(II)), réz(II) (Cu(II)), ólom(II) ((Pb(II))), cink(II) ((Zn(II))) és arzén(III) (As(III)) szorpciós vizsgálatával foglalkoztak. A természetes, bázikus salak vulkáni lávaöntő tevékenység során jön létre (mint például a Hawaii pajzsvulkánoknál).

A kísérlet során porított ($d=0,1-0,2$ mm) salak mintákat savas, nehézfém tartalmú oldatban áztattak adott ideig, majd szárították, és ICP-AES vizsgálatoknak vetették alá. Tapasztalataik szerint a kis koncentrációjú (20 mg/l) nehézfém oldatokból sokkal nagyobb mennyiségben adszorbeálódtak a toxikus nehézfémek a salak ásványfázisain, mint a nagy koncentrációjú (100 mg/l) oldatokból. Ennek oka vélhetően az, hogy a kis nehézfém koncentrációjú oldatokból a fémek az ásvány nagy energiájú felületi helyeire kötődnek be. Ha növekszik a nehézfémek koncentrációja, ezek a nagy energiájú bekötési helyek telítődnek, és csak a kisebb energiájú helyekre tudnak bekötődni. Ez később azzal jár, hogy az oldatban visszamaradnak a toxikus nehézfémek. Ezt egy, a savas közeg miatti versenyként lehet felfogni a fémionok, illetve a H^+ ionok között az adszorbensek bekötési helyeiért. Lúgos (pH > 7) közegben a nehézfémek egy meghatározott sorrend szerint, fém-hidroxidként váltak ki a

salak ásványfázisainak felületén: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \sim \text{Cd}^{2+} > \text{As}^{3+}$. Bár ebben az esettanulmányban salakot használtak, mint adszorbens anyagot, mégis összefoglalta azokat az alapvető folyamatokat és tényeket, melyek szerint a természetes szilikátos kőzetek képesek a toxikus nehézfémeket immobilizálni.

Hasonló következtetésekre jutottak Ismael és munkatársai (2012) az ólom zeolitos riolittufákon történő adszorpciós vizsgálata során. A zeolitot szennyvíztisztításhoz tervezték felhasználni. Az ásványi nyersanyag Magyarországról, a tokaji Mád melletti bányából származott. A kőzetmintákat szintén porították, desztillált vízzel átmosták, szárították, majd nehézfém tartalmú oldatba áztatták. A porított kőzet mintákat savasan feltárták és a kapott kivonatot atomabszorpciós spektrometriás módszerrel megmérték. Kwonékhoz (2009) hasonlóan szintén azt tapasztalták, hogy minél inkább növelik a kísérleti oldat ólom tartalmát, annál több ólom marad vissza az oldatban. Emellett úgy találták, hogy az adszorpció az első pár órában volt a legintenzívebb, majd beállt egy egyensúlyi állapot. A vizsgált nehézfém oldat pH-jának növekedésével (körülbelül 6-os pH értékig) a zeoliton adszorpcióval megkötődött ólom-ionok mennyisége nőtt, míg az oldat ólom-ion koncentrációja csökkent. 6-8 -as pH tartományban nagymértékű változást nem tapasztaltak az oldat ólom-ion koncentrációját illetően, de 8-as pH érték felett ismét lecsökkent a vizsgált nehézfém oldat koncentrációja. Ennek oka, hogy a zeolit felületén ólom-hidroxid $(\text{Pb}(\text{OH})_2)$ vált ki, ami már nem köthető az adszorpciós folyamathoz.

A laboratóriumi kísérletek arra utaltak, hogy adott lelőhelyről származó riolittufa ásványos összetétele, a nehézfém tartalmú oldat pH-ja és hőmérséklete szerint képes az oldott állapotú toxikus nehézfémek megkötésére. Ezáltal az iparban is alkalmasak természetes, kevésbé drága, és egyszerűen elérhető adszorbens anyagként funkcionálni.

Az olvasott szakirodalmak ebben a témában segítettek laboratóriumi kísérleteim lépéseinek összeállításában (hasonlóan végeztem el, mint a fentebb említett tudományos publikációkban olvasható, ám néhol módosítani kellett rajtuk), továbbá a vizsgálati eredmények analízise során figyelembe vettem Kwonék (2009) és Ismaelék (2012) kísérleti eredményeinek magyarázatát is.

2.3.3.2. Nehézfémek mészkövön történő adszorpciójának esettanulmányai

A környezetvédelmi eljárásokban és a különböző kármentesítések során elterjedten alkalmazzák a mészkövet (porított formában), például abszorpciós folyamatokban

füstgáztisztítás során, vagy talajjavítás munkálatok folyamán. Az alábbiakban kifejezetten a mészkövek szennyvíztisztításában történő alkalmazását mutatom be, mivel ez áll legközelebb az általam vizsgált témához.

Aziz és társai (2008) azt vizsgálták, hogy egy szennyvíztisztításban alkalmazni kívánt porított mészkő minta mennyire képes megkötni a technológiai folyamat révén kibocsátott szennyvíz nehézfém tartalmát. A vizsgált porított mészkő minta 24 órás, nehézfém oldatban történő áztatást követően képes volt a 8-as pH-jú, 2 mg/l koncentrációjú ólom és réz koncentrációjú oldatból 90%-ban megkötni a nehézfémet. Így a vizsgált mészkövet alkalmasnak találták szennyvíztisztításban történő alkalmazásra.

Sdiri és társai (2012) a tunéziai Campani-Maastrichtian mészkövek nehézfém (ólom, réz, kadmium, cink) adszorpciós vizsgálata során úgy találták, hogy a karbonátos ásványok mellett megfigyelhető szilikátok, vas/alumínium oxidok segítségével jelentős mennyiségű (> 3 g/l) nehézfémet lehet kivonni vizes oldatokból. Kwonékhoz (2009) hasonlóan szintén az alábbi sorrendben váltak ki a nehézfémek a mészkő mintákon: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Így ez a típusú mészkő is bebizonyította, hogy alkalmas szennyvíztisztítási eljárásokban való alkalmazásra.

Yao és társai (2009) a kínai ércbányászat során nehézfémekkel szennyezett bányavíz tisztítására kerestek olyan természetes anyagot, mely (mosószóda oldattal (Na_2CO_3) együtt alkalmazva) nem csak a nehézfémeket képes kivonni a szennyezett vizekből, de ugyanakkor olcsó és könnyen hozzáférhető is. Így esett a választásuk a vizsgált bányához közeli mészkőre. Az elvégzett laboratóriumi kísérletek szerint, a 0,25-0,55 mm átmérőjű porított mészkő a szennyezett bányavíz réz tartalmának közel 98 %-át, a cink 36,8 %-át, a kadmium 58,6 %-át és a nikkel 47,8 %-át kötötte meg 8,9-9,1-es pH-jú oldatból 20 °C-on (Yao és társai, 2009).

A felsorolt néhány példán kívül még számos tudományos munkáról lehet olvasni, mely a riolittufák (vulkáni salakok) és mészkövek megkötő képességének kutatásával, annak ipari és környezetvédelmi hasznosításával foglalkozik. Ezek, a főként ipari alkalmazás céljából végzett laboratóriumi kísérletek, bizonyítékkul szolgálnak arra, hogy a kőzetek adott mesterséges környezeti feltételek mellett (ásványos összetételüktől, fizikai és kémiai tulajdonságuktól függően) képesek a nehézfémeket immobilizálni és ez természetes körülmények között is hasonlóan működik. A vizsgálati eljárások analógiaként szolgáltak kutatásaim során.

3. Kőzetminták

3.1. Riolittufa

A kísérletekhez használt világosszürke, fehér riolittufa (3.1. ábra) a Bükkalja riolittufa takaróihoz tartozó miocén korban keletkezett piroklasztikus kőzet. A három jellemző tufa szórási szintből (alsó, középső és felső riolittufa) az alsó szintbe tartozónak tekinthető. Ennek a tufa szórásnak a vastagsága 2-20 m között változik (Hámor, 2001). Jellemző kőzetalkotói a világos, centimétert is meghaladó méretű horzsakövek. Az üveges alapanyagban még biotitot és kvarcot is fel lehet ismerni. A tufa Eger mellől a demjéni bányából származik.



3.1. ábra. Riolittufából fűrt 2:1 arányú hengeres próbatestek.

3.2. Durva mészkő

A sós-kúti durva mészkő (3.2. ábra) a miocén korban keletkezett karbonátos üledékes kőzet. Uralkodó kőzetalkotói és szövete alapján több változata is azonosítható. A vizsgálatokhoz használt típus a sárgásfehér, finom szemű ooidos változat. Szövete mikroszkópos vizsgálatok alapján ooidos grainstone/packstone (Török, 2002). A kőzet Budapest térségében két szintben is megjelenik: a fiatalabb Tinnyi Mészkő Formáció és az

idősebb ún. bádeni Rákosi Mészke Formáció szintjében. Legelterjedtebb változata a fiatalabb szarmata mészkő. A legnagyobb mennyiségben a sóskúti és biai (ma Biatorbágy) bányákban fejtették. Ismert, és korábban intenzíven hasznított előfordulási helyei voltak a főváros belterületén: Kőbányán, Budafokon és Nagytétényben. Ezeken a helyeken és a város körüli települések között Törökbálinton, Diósdon, illetve Érden nagyrészt felszín alatti kőfejtőkben fejtették (Schafarzik és társai, 1964). A durva mészkövet a főváros középületeinek építéséhez előszeretettel használták (Török, 2003). Ma már csak a sóskúti kőbánya működik. A vizsgálatához használt kőzetminta szintén a sóskúti kőfejtőből származik, mely gépi fejtést követően került a laboratóriumba.



3.2. ábra. Durva mészkőből fűrt hengeres próbatestek

4. Módszertan

4.1. Kőzetfizikai vizsgálatok

Kőzetfizikai vizsgálatokat abból a célból végeztem el, hogy megállapítsam a vizsgált kőzetek alapvető kőzetfizikai tulajdonságait, nagy hangsúlyt fektetve a kőzetek porozitásának, permeabilitásának megismerésére. A kőzetfizikai vizsgálatokat megadott szabványok szerint végeztem el. Az alkalmazott szabvány szerinti módszereket a 4.1. számú táblázatban foglaltam össze. A vizsgálatokhoz szükséges hengeres próbatesteket laboratóriumban, fúrógép és gyémánt betétes vágókorong segítségével alakítottam ki.

Vizsgálati módszer	Szabvány
Természetes építőkövek vizsgálati módszerei. Az anyagsűrűség és a testsűrűség, valamint a teljes és a nyílt porozitás meghatározása:	MSZ EN 1936:2006
A hangterjedés sebességének meghatározása ultrahangos sebességmérő berendezéssel:	MSZ EN 14579:2005
Természetes építőkövek vizsgálata. A kapilláris-vízfelszívási tényező meghatározása:	MSZ EN 1925:2000

4.1. táblázat. Alkalmazott kőzetfizikai vizsgálatok szabványai.

4.1.1. Kőzetminták sűrűségmérése piknométerrel

A kőzetminták sűrűségét (ρ_r) piknométeres vizsgálattal állapítottam meg. A kőzetanyagot achát mozsárban porítottam (szemcseátmérő kisebb, mint 0,063 mm). Az üres piknométer tömegét (M_1) analitikai pontosságú mérleggel (négy tizedes jegy) mértem le (Sartorius Basic BA210S). Ezt követően beletettem a piknométerekbe annyi porított kőzetmintát, hogy a piknométer alját teljesen ellepje (kb. 5-8 g). A piknométer tömegét a porított kőzetmintával együtt szintén lemértem (M_2). Ezt követően desztillált vízzel félig feltöltöttem, majd összekevertem a vizet a pormintával. Végül a piknométert szakaszonként jelig töltöttem, és állni hagytam, míg szét nem vált a desztillált víz és a porminta. Ez után lemértem a tömegét a piknométernek (M_3) és regisztráltam az oldat hőmérsékletét. A mérést

követően a piknométert kiürítettem, elmostam és feltöltöttem desztillált vízzel, majd újra lemértem a piknométer tömegét (M_4) és a hőmérsékletet. A port és a desztillált vizet tartalmazó, illetve a légszáraz piknométer súlykülönbségéből, a por által kiszorított víz térfogatából, valamint a víz sűrűségéből kiszámítottam a kőzetminta sűrűségét.

4.1.2. A kőzetek felületi keménységének vizsgálat Duroscoppal

A kőzetek felületi keménységét (szilárdságát) roncsolásmentes módszerrel lehet vizsgálni. Ehhez Duroscopot használtam (4.1. ábra). A műszer mérési elve az, hogy a kőzet felületi keménységét egy rugó által a kőzetfelszínre csapódó tömeg visszapattanási értékei alapján méri. A mérés nem a kőzet abszolút szilárdságát adja meg, hanem egy ún. visszapattanási értéket. Ebből az értékből következtethetünk a kőzetfelület szilárdságára, leginkább akkor, ha a helyszínen mért értékeket összevetjük a bányából származó kőzetek paramétereivel. A laboratóriumi vizsgálatok során kapott értékek csupán tájékoztató jellegűek.



4.1. ábra. Próbatesszt felületi keménységének mérése Duroscoppal.

A mérés során, egy kőzettest felületén, három pontban mértem visszapattanási értékeket.

4.1.3. Az ultrahang terjedés sebességének meghatározása ultrahangos sebességmérő berendezéssel

A mérési módszer lényege, hogy a hanghullámok terjedési sebessége a közetekben különböző. Ez függ a közetek belső szerkezetétől és repedezettségétől, valamint attól, hogy a pórusok vízzel vagy levegővel töltöttek-e ki. Adott közetmintában az ultrahang annál gyorsabban terjed, minél tömörebb a közet, és a pórusok minél inkább vízzel telítettek. A mérés alapján megbecsülhető a közet közelítő szilárdsága, valamint kimutathatóak a belső, nem látható repedések.



4.2. ábra. Próbatesszt ultrahang terjedési sebesség mérése.

Az ultrahang terjedési sebesség vizsgálatok (4.2. ábra) során a légszáraz hengeres próbatessztet egy adó-, és egy vevőfej közé illesztettem. A tényleges közetvizsgálatokat megelőzően a berendezést egy standard elem segítségével kalibráltam (terjedési sebesség: 55,6).

4.1.4. Kapilláris vízfelvétel vizsgálat

A közetek nyílt porozitásuknál fogva képesek a víz felvételére. Amikor a kapillárisok falát víz nedvesíti, a víz a közetek hajszálcsőrendszerében emelkedni kezd, azaz kapilláris vízszintemelkedés tapasztalható. A kapilláris vízfelvétel függ a közet irányítottságától, a

pórusok méretétől, alakjától és eloszlásától, a víz kémiai összetételétől és hőmérsékletétől. A kapilláris vízfelvétel egyenesen arányos a folyadék felületi feszültségével és nedvesítő képességével (nedvesedési szög), valamint fordítottan arányos a kapilláris sugarával, a folyadék sűrűségével, és a nehézségi gyorsulással.



4.3. ábra. Próbatesszt kapilláris vízfelvételének vizsgálata.

A vizsgálat során első lépésben lemértem a próbatessztok kezdeti, illetve légszáraz tömegét (szárítószekrényben 50 °C-on szárítottam ki), majd kőzetmintánként három darab hengeres kőzettestet 3 mm mély vízbe helyeztem el úgy, hogy minél kisebb felületen legyen alátámasztva a test (4.3. ábra). A kapilláris vízemelkedés azonnal kezdetét vette. Ezt követően adott időpontokban megmértem a próbatessztok tömegét, amíg 1 tömegszázalék nem lett az egymás után mért tömegek közötti különbség.

4.1.5. Nyílt porozitás vizsgálat

A nyílt porozitás (**p₀**) vizsgálatok arra irányultak, hogy egy kőzettesten belül mennyi a nyílt pórusok mennyisége, vízzel kitölthető térfogata a teljes próbatesszthez viszonyítva. Ezt a nyílt pórusok térfogatának és a próbatesszt testtérfogatának hányadosaként lehet kiszámolni.



4.4. ábra. Nyílt porozitás vizsgálat.

A kísérlet során a kiválasztott mintatesteket szárítószekrényben 50 °C-on, 48 órán keresztül szárítottam, majd a közettesteket egy műanyag edénybe helyeztem el (4.4. ábra), miután megmértem a légszáraz tömegüket (m_d). 24 óra elteltével megmértem a próbatestek tömegét (Sartorius GP8201 mérleg) vízbe mártott állapotban (m_h), illetve a vízből kivéve, teljesen telített állapotban (m_s). Ezt követően kiszámítottam a nyílt porozitás százalékos értékét az MSZ EN 1936:2000 szabvány szerint:

$$p_0 = [(m_s - m_d) / (m_s - m_h)] * 100.$$

4.1.6. Összporozitás vizsgálat

Az összporozitás számítása során arra kerestem a választ, hogy mekkora a nyílt és a zárt pórusok összterfogatának aránya a próbatest testterfogatához képest. Az összes porozitás megállapításához a nyílt porozitás vizsgálat során számolható testsűrűség (ρ_b ; az MSZ EN 1936:2000 szabvány szerint: $\rho_b = [\{ m_d / (m_s - m_h) \} * \rho_{\text{víz}}]$) eredményeit és a próbatestek sűrűségének (ρ_r) vizsgálata során kapott adatokat szükséges felhasználni. Az alábbi képlettel számítható ki az MSZ EN 1936:2000 szabvány szerint:

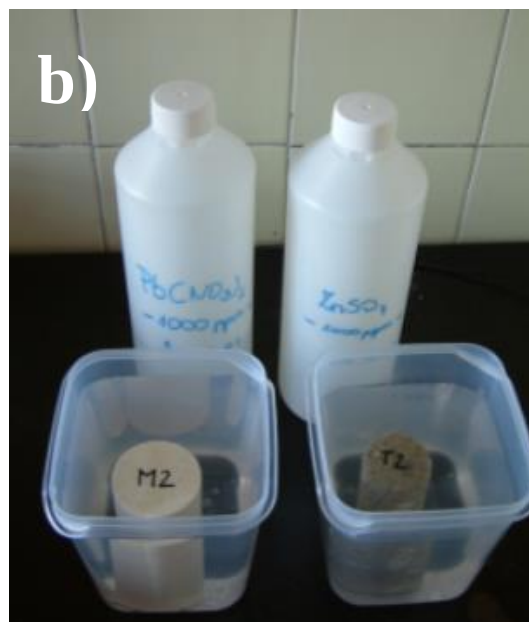
$$p = [\{ (1/ \rho_b) - (1/\rho_r) \} / (1/ \rho_b)] * 100.$$

4.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolatának laboratóriumi vizsgálata

4.2.1. Kőzetminták előkészítése

A kőzetek nehézfém oldattal történő vizsgálatát a korábbi irodalmi leírások alapján, az egyes vizsgálati módszereket összehangolva, helyenként módosítva, a rendelkezésre álló vizsgálati lehetőségek szerint végeztem el.

Mindkét kőzetmintából (durva mészkőből és riolittufából) kisebb, mint 100 μm szemcseméretű pormintákat hoztam létre kerámia mozsárban. Az első vizsgálati fázisban műanyag edényekbe egyenként 5 g-ot mértem be a porított kőzetmintákból, majd felöntöttem 25 ml 1000 ppm-es (6-7,5 pH-jú) nehézfém oldattal :ólom-nitráttal, cink-szulfáttal (4.5.a ábra). Keverés után az edényeket lefedtem. Ezt követően 24 órán keresztül hagytam ázni a pormintákat 22 °C-on, majd közepesen durva szűrőpapír segítségével leszűrtem a szilárd fázist. A szűrés után visszamaradt oldatokat (~20 ml) műanyag mintatartókba tettem az analitikai vizsgálatok elvégzéséig. Minden minta esetén 20 % oldat veszteséggel kellett számolni, ami a porított minta szárítása során párologott el. A 24 órán keresztül, 50 °C-on szárított pormintákat később röntgen pordiffrakciós vizsgálatnak vetettem alá. Ezzel a minta előkészítéssel lehetőségem nyílt arra, hogy megfigyelhessem, hogyan befolyásolja a kőzetminták ásványos összetétele a vizsgált nehézfém oldatok koncentrációját.



4.5. ábra. a) Porított kőzetminták nehézfém oldatba áztatva, b) Próbatetek nehézfém oldatok kapilláris felvétele.

A második vizsgálati fázisban a kőfejtőkből származó kőzetmintákból (2:1 arányú) hengeres próbatesteket fűrtam gyémánt betétes fűró segítségével. Az 50 °C-on szárítószekrényben kiszáritott próbatestek kapilláris oldatfelvételes vizsgálatnak vettem alá, a próbatesteket műanyag edénybe helyeztem el állítva (4.5.b ábra). A próbatestek alsó negyedét 80 ml oldatba áztattam, és azonnal megindult a kapilláris oldat felvétel. A kezelő nehézfém tartalmú oldatok paraméterei: semleges kémhatású (pH=6,5-7,5), 1000 ppm-es koncentrációjú, 20 °C-os nehézfém tartalmú oldatok (ólom-nitrát, cink-szulfát). Ezzel az előkészítéssel modelleztem a nehézfém tartalmú oldatok kőzetmintákban való terjedését, és egyúttal lehetővé tettem, hogy a későbbiekben megvizsgálhassam a kőzetek (kémiai és fizikai tulajdonságaik révén) nehézfém tartalmú oldatok koncentrációjára gyakorolt hatását is.

4.2.2. Nehézfém oldatokba áztatott kőzetminták nedves analitikai kémiai vizsgálata

Az előkészített minták során összegyűjtött oldatok koncentrációját titrimetriásan határoztam meg (4.6. ábra). A kezelő oldatok (melyekbe a kőzetmintákat az előkészítés során áztattuk) kiindulási és a minta előkészítés után visszanyert oldatok koncentrációja közötti különbségből a kőzetminták által immobilizált nehézfémek közelítő mennyiségére lehet következtetni.



4.6.ábra. Visszamaradt oldatok titrimetriás meghatározása.

Az ólom (II)-ionok koncentrációjának meghatározása kelatometriásan történt, melynek lépései a következők voltak: 10 cm³ visszanyert oldatot pipettáztam titráló lombikba, a kémhatását 10-es pH-ra 10 %-os ammóniás ammónium puffer oldattal állítottam be. Az ólom-hidroxid (Pb(OH)₂) csapadék leválását tartarátionokkal akadályoztam meg, majd eriokrómfekete-T indikátort adtam az oldathoz. Ezt követően a mintákat 0,005 M-os EDTA (etilén-diamin-tetraecetsav) oldattal titráltam szín átcsapási pontig (színváltozás: lila-élénk kék).

A cink (II)-ionokat szintén kelatometriásan határoztam meg. A visszanyert oldatokból 10 cm³-t pipettáztam titráló lombikba, 10 %-os ammóniás ammónium puffer oldattal beállítottam az oldat kémhatását hozzávetőlegesen 10-es pH-ra, valamint kb. 0,03 g eriokrómfekete-T indikátort adtam hozzá. Ezt követően 0,01 M-os EDTA mérőoldattal megtitráltam az előkészített oldatot szín átcsapási pontig (színváltozás: lila-élénk kék).

4.2.3. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat

Röntgen pordiffrakciós (X-ray Diffraction - XRD) műszeres analitikai vizsgálati módszerrel a kristályos anyagok (pl. ásványok) szerkezete vizsgálható. A módszer lényege, hogy a porított mintát adott hullámhosszú röntgensugárral meghatározott szögben sugározzuk be, és az atomokról szóródó (diffraktálódó) sugarakat detektálja a berendezés. Ennél a vizsgálatnál azért használnak röntgen sugarat, mert egy kristályszerkezet mérettartománya igen kicsi, Angström nagyságú, és az ebbe a nagyságba eső elektromágneses sugárzás a röntgen sugárzás, ezért a röntgen sugarak diffraktálódnak az ásványok kristályrácsán. Mivel a szóródás a kristályrácsban az atomokon valósul meg, ezért a szóródás jól modellezhető az egyes atomsíkok távolságával (d). Egy kristályrácsban több síksorozat van, melynek d -értéke (rácssík távolság) eltér, így egy szerkezet jól meghatározott d -érték készlettel (távolság, intenzitás) rendelkezik, melyekhez eltérő intenzitás adatok tartoznak. A „ d ” értéket a Bragg-egyenletből számítható:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta,$$

ahol n : természetes szám ($n=1$), λ : röntgensugár hossza, d : rácssík távolság, θ : röntgensugár beesési szöge. Ha meghatározzuk a „ d ” készletet a jellemző intenzitásokkal, akkor abból rekonstruálható az eredeti kristályszerkezet.

Vizsgálataim során arra használtam fel ezt a módszert, hogy feltérképezsem a vizsgált kőzetminták ásványos összetételét. Ezen kívül meg akartam bizonyosodni róla, hogy a nehézfém oldatokkal kezelt kőzetmintákból ki lehet mutatni egyéb, újonnan megjelenő nehézfém tartalmú ásványfázisokat, például fém-oxidokat.

4.2.3.1. A vizsgálat menete

Az Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék laboratóriumában röntgen diffraktométerrel (Phillips diffraktométer, PW 1130 generátor, PW 1050 goniométer, PW3710 npd Control számláló, réz anód és monokromátor) megmértük az oldatokkal nem kezelt és az oldatokba már 24 órán keresztül áztatott porított kőzetminták (lásd 4.2.1. fejezet) ásványos összetételét. A gyorsító feszültség 40 kV, az áramerősség 30 mA volt. A mérés szöge pedig 3-70°-ig terjedt. A kiértékelést szoftver (Philips PW 1877 Automated Powder Diffraction (Version 3.5B)) segítségével végeztük.

5. Vizsgálatok eredményei

5.1. Kőzetfizikai vizsgálatok eredményei

5.1.1. Kőzetsűrűség

A riolittufából mért négy minta sűrűség értékei kissé eltérőek voltak. A 17-es minta értéke nagyon kiugró volt, így azt figyelmen kívül hagytam. A másik három minta sűrűségének átlaga **2,45 g/cm³** volt.

A durva mészkő esetében a mért sűrűség értékek szintén eltérőek voltak. A 3-as minta értéke a szabványban megengedett 0,03 g/cm³-es eltérési értéknél nagyobb volt, így azt figyelmen kívül hagytam. A másik két minta sűrűségének átlaga **2,70 g/cm³**, amit már megfelelő, mert a két kapott érték közötti különbség a szabványban rögzített 0,03 g/cm³-es eltérésnél kisebb, valamint a sóskúti durva mészkő átlag sűrűsége tapasztalat szerint 2,70-2,73 g/cm³ közötti érték (Török, 2007).

A kapott sűrűség mérés során kapott értékek az 5.1. és 5.2. táblázatban olvashatóak.

Riolittufa					
Mintaszám	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₃ (g)	M ₄ (g)	Kőzet sűrűsége (g/cm ³)
1:	48,4595 (28 °C)	53,0300 (28 °C)	107,4817 (29 °C)	104,7842 (29 °C)	2,44
17:	50,4719 (28 °C)	55,3937 (28 °C)	108,7401 (29 °C)	105,7125 (29 °C)	2,59
3	51,9138 (24 °C)	55,9392 (24 °C)	108,1280 (24 °C)	105,7140 (24 °C)	2,49
17/2	50,4735 (24 °C)	54,2762 (24 °C)	108,0887 (24 °C)	105,8405 (24 °C)	2,43

5.1. táblázat. Riolittufa próbatestek mért tömeg és számított sűrűség értékei.

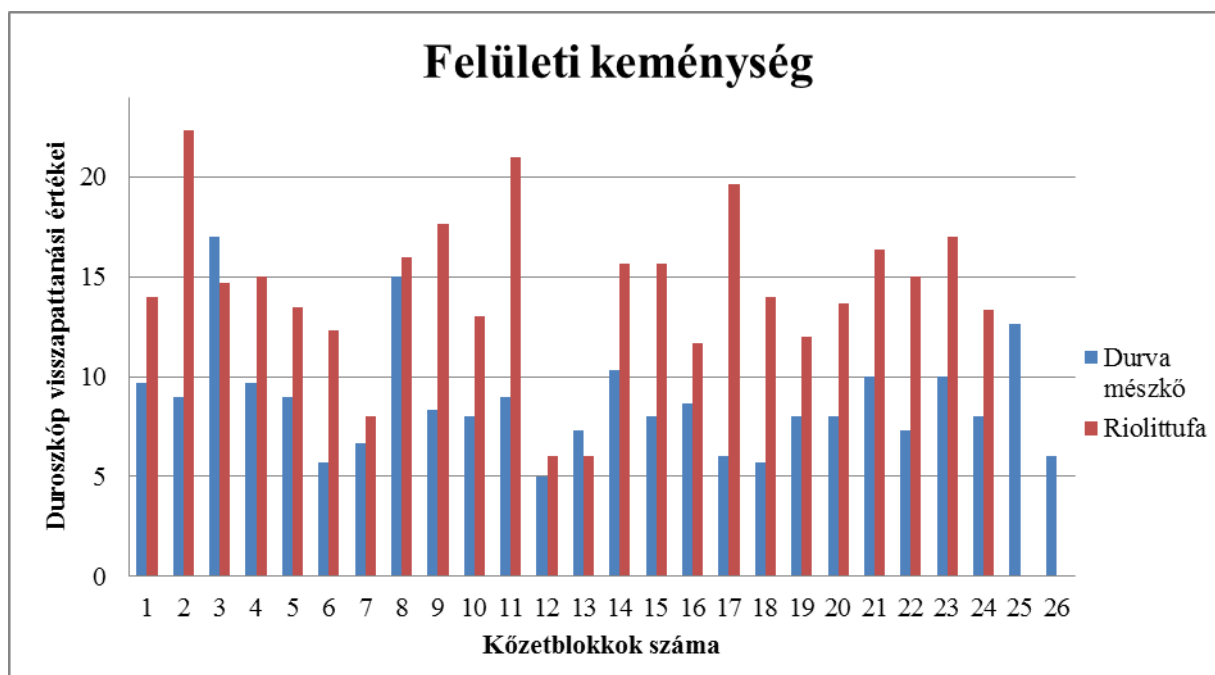
Durva mészkő					
Mintaszám	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₃ (g)	M ₄ (g)	Kőzet sűrűsége (g/cm ³)
7:	50,9166 (28 °C)	56,4563 (28 °C)	105,3559 (28 °C)	101,8678 (28 °C)	2,69
3:	51,9125 (28 °C)	59,8986 (28 °C)	110,6283 (28 °C)	105,7225 (28 °C)	2,59
20:	48,3422 (29 °C)	55,2668 (29 °C)	103,9159 (29 °C)	99,5405 (29 °C)	2,71

5.2. táblázat. Durva mészkő próbatestek mért tömeg és számított sűrűség értékei.

Desztillált víz sűrűsége: 29 °C-on: $\rho_{\text{víz}} = 0,9959 \text{ g/cm}^3$, 28 °C-on: $\rho_{\text{víz}} = 0,9963 \text{ g/cm}^3$, 24 °C-on: $\rho_{\text{víz}} = 0,9973 \text{ g/cm}^3$.

5.1.2. Felületi keménység

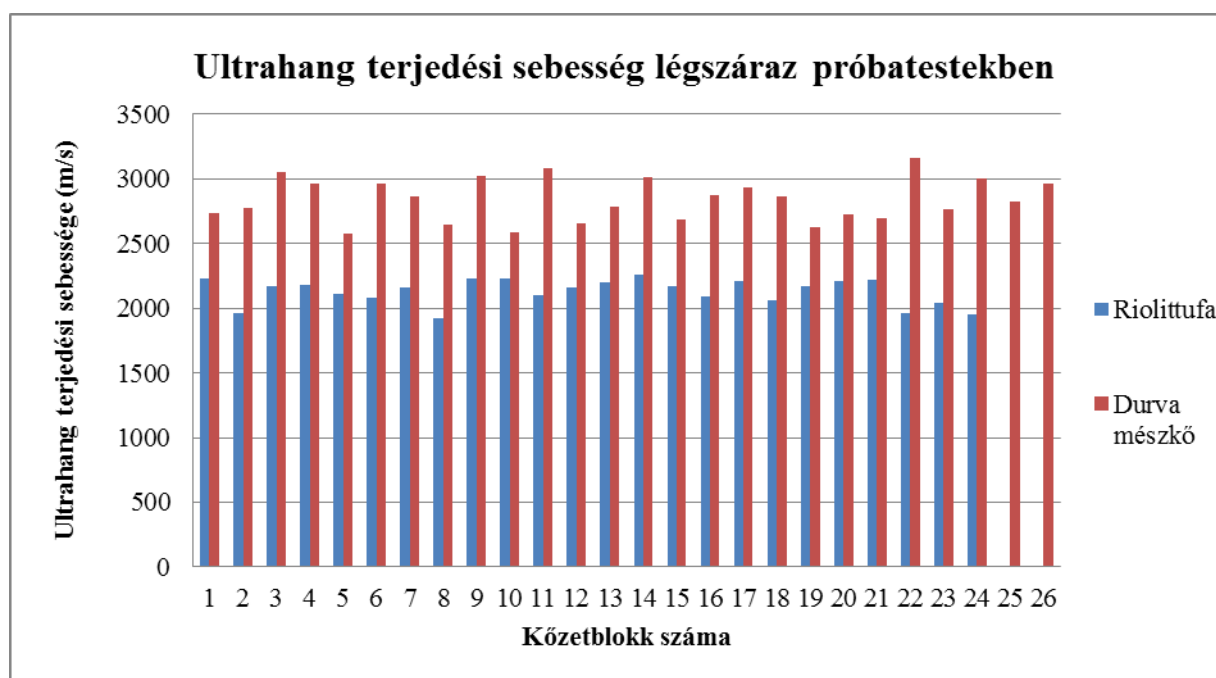
A laboratóriumi vizsgálatok alapján a durva mészkő felületi keménysége **5-17**, a riolittufa **6-22** értéktartományba esett. A mért értékeket az 5.1. diagram mutatja.



5.1. diagram. Próbatestek felületi keménységének mért értékei.

5.1.3. Ultrahang terjedési sebessége kőzetekben

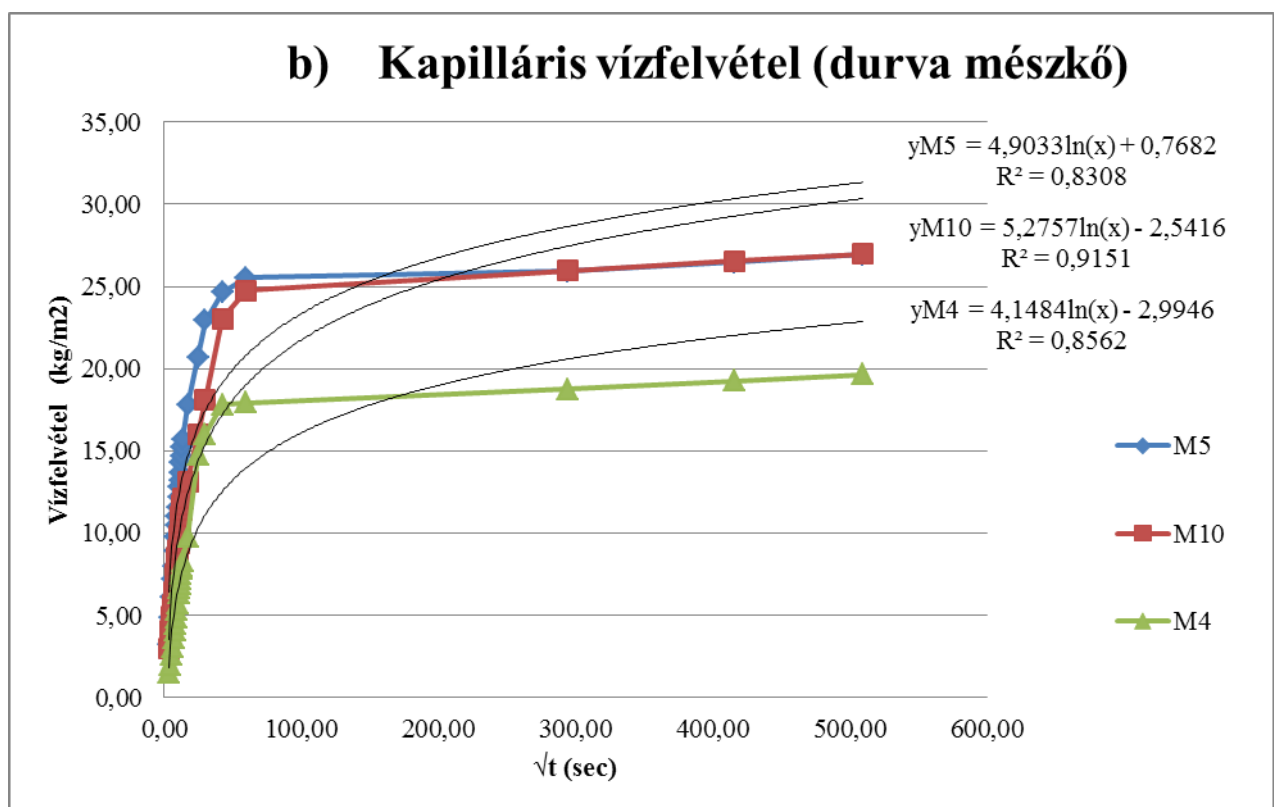
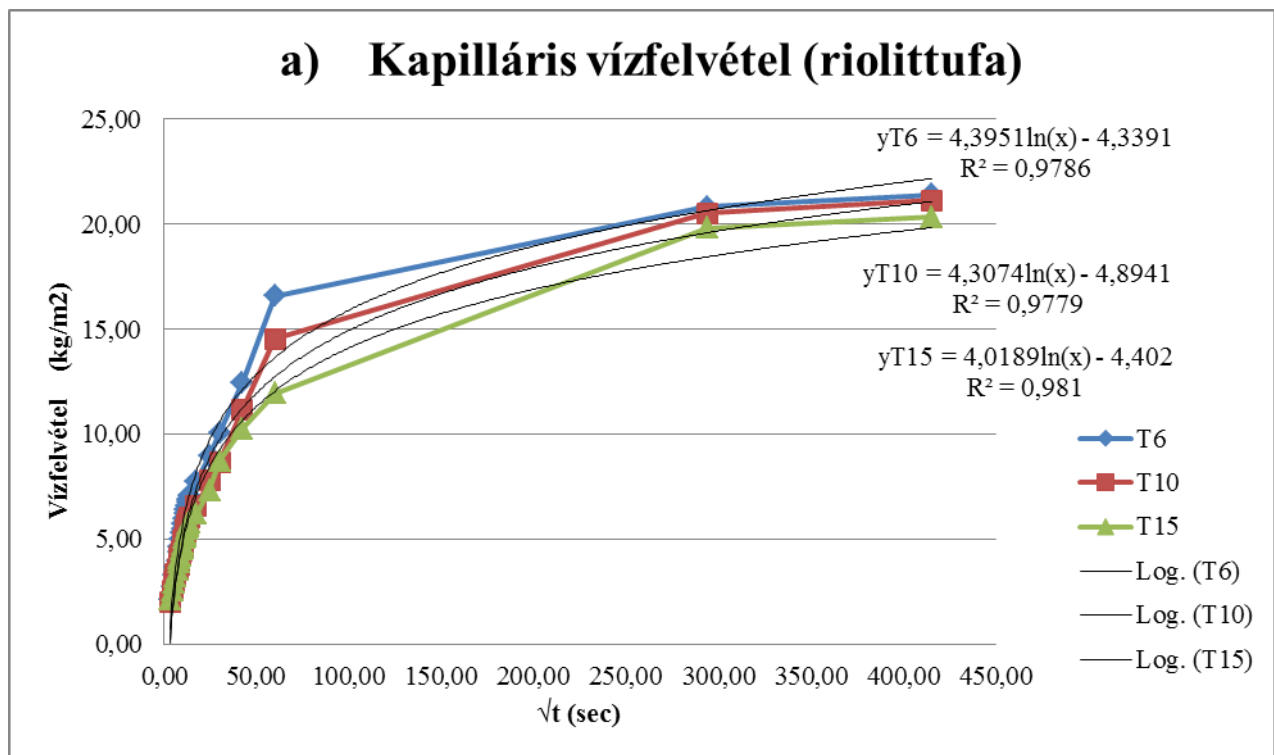
A laboratóriumi mérések alapján a durva mészkőben az ultrahang terjedési sebessége **2580 - 3165 m/s**, a riolittufában **1921 - 2255 m/s** között van. A mért értékeket az 5.2. diagram mutatja.



5.2. diagram. Ultrahang terjedési sebességének mért értékei próbatestekben.

5.1.4. Kapilláris vízfelvétel

A vizsgálatok szerint a durva mészkő sokkal nagyobb mennyiségű vizet - közelítőleg 5-5,5 kg-mal többet m^2 -ként - tudott kapillárisan felvenni, mint a riolittufa, és a vízfelvételi együtthatója is nagyobb volt (5.3. és 5.4. táblázat). A riolittufa esetében a T15, durva mészkő esetében az M4-es próbatestek vizsgálata során kapott értékek jelentősen eltértek a többi próbatest felvett vízmennyiségi adataitól, így azokat a következtetések során figyelmen kívül hagytam. Az 5.3.a, és 5.3.b diagramokon ábrázoltam a próbatestek kapilláris vízfelvételét.



5.3. diagram. a) Kapilláris vízfelvétel mért értékei riolittufában, b) kapilláris vízfelvétel mért értékei durva mészkőben.

Riolittufa			
Mintaszám:	T6	T10	T15
Felvett vízmennyiség (kg/m ²):	21,41	21,12	20,34
Vízfelvételi együttható (kg/m ² √h):	3,09	3,05	2,94

5.3. táblázat. Riolittufa próbatestek által kapillárisan felvehető víz számított értékei.

Durva mészkő			
Mintaszám:	M5	M10	M4
Felvett vízmennyiség (kg/m ²):	26,92	26,97	19,64
Vízfelvételi együttható (kg/m ² √h):	3,17	3,18	2,31

5.4. táblázat. Durva mészkő próbatestek által kapillárisan felvehető víz számított értékei.

5.1.5. Nyílt porozitás

A vizsgálatok során kapott eredmények alapján, a riolittufa porozitása 28,4-34,7 % tartományba esett, átlagosan **30,2 %**; a durva mészkőé pedig 27,6-31,9 % tartományon belüli érték, átlagosan **30,1 %** volt (5.5. és 5.6. táblázat). Vagyis a két közet nyílt porozitása megközelítőleg azonos.

Riolittufa						
Mintaszám:	T2	T8	T20	T22	T23	T24
m _d (g)	145,5	137,1	142,2	150,1	149,2	149,9
m _s (g)	174,9	169,5	169,3	178,4	178,9	180,0
m _h (g)	75,8	76,2	75,6	78,8	77,2	80,7
p ₀ (%)	29,6	34,7	28,9	28,4	29,2	30,3

5.5. táblázat. Riolittufa próbatestek nyílt porozitás vizsgálat eredményei.

Durva mészkő						
Mintaszám:	M1	M2	M3	M6	M7	M8
m_d (g)	266,4	264,2	278,9	275,1	272,1	264,7
m_s (g)	315,0	314,0	322,5	318,5	318,5	315,2
m_h (g)	158,6	161,8	164,5	162,4	160,2	157,0
p_0 (%)	31,1	32,7	27,6	27,8	29,3	31,9

5.6. táblázat. Durva mészkő próbatestek nyílt porozitás vizsgálat eredményei.

5.1.6. Összporozitás

A laboratóriumi vizsgálatok során kapott eredmények azt mutatták, hogy riolittufa összporozitása nagyobb (38,3-40,3 %) volt, mint a durva mészkőé (28,3-31,9 %). A riolittufa összporozitása átlagosan **39,4 %**, míg a durva mészkőé **30,2 %** volt (5.7. és 5.8. táblázat).

Riolittufa						
Mintaszám	T2	T8	T20	T22	T23	T24
ρ_b (g/cm ³)	1,47	1,47	1,51	1,50	1,46	1,51
ρ_r (g/cm ³)	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
p (%)	40,3	40,2	38,3	38,6	40,3	38,6

5.7. táblázat. Riolittufa próbatestek összporozitás vizsgálat eredményei.

Durva mészkő						
Mintaszám	M1	M2	M3	M6	M7	M8
ρ_b (g/cm ³)	1,70	1,73	1,76	1,76	1,72	1,67
ρ_r (g/cm ³)	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70
p (%)	30,6	29,7	28,3	28,8	30,4	31,9

5.8. táblázat. Durva mészkő próbatestek összporozitás vizsgálat eredményei.

5.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolat vizsgálatának eredményei

5.2.1. Nedves analitikai kémia

5.2.1.1. Porított kőzetminták vizsgálata

A porított kőzetminták 24 órás, áztatásos előkészítését követő titrálásos vizsgálatok szerint 1 kg porított durva mészkő 3094,4 mg Pb (II) iont és 1121,7 mg Zn (II) iont tudott megkötni. 1 kg porított riolittufa pedig 3094,2 mg Pb (II) iont és 1123,8 mg Zn (II) iont volt képes immobilizálni a nehézfém tartalmú oldatokból (5.9.- 5.10. táblázat). A kiindulási és visszanyert oldatok nehézfém koncentrációja közötti különbség szerint a durva mészkő és a riolittufa 98-99 %-ban volt képes csökkenteni mind az ólom (II), mind a cink (II) ion tartalmát a vizsgált oldatoknak. (Szem előtt kell tartani, hogy ez a mérés jelentős hibafaktorról terhelte!)

	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfém:	Pb²⁺	Pb²⁺
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	1097	1097
Kiindulás oldat nehézfém koncentrációja (mg/l oldat):	625,4	625,4
Mérőoldat átlagos fogyása (ml/10 ml visszamaradt oldat):	6,6	6,7
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	6,6	6,6
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	3094,4	3094,2

5.9.táblázat. Az ólom (II) ion titrimetriás vizsgálatok során mért értékek és számított eredmények, 24 órás tesztelés.

	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfém:	Zn²⁺	Zn²⁺
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	1050	1050
Kiindulás oldat nehézfém koncentrációja (mg/l oldat):	227,5	227,5
Mérőoldat átlagos fogyása (ml/10 ml visszamaradt oldat):	4,1	3,5
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	3,2	2,7
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	1121,7	1123,8

5.10.táblázat. Az cink (II) ion titrimetriás vizsgálatok során mért értékek és számított eredmények, 24 órás tesztelés.

5.2.1.2. Próbatestek vizsgálata

A próbatestek kapilláris oldat felvételes vizsgálata után az edényekben visszamaradt oldatok koncentrációját szintén titrimetriásan határoztam meg az előző fejezetben leírtak szerint. A kapott értékek az 5.11. és 5.12. táblázatban láthatóak.

	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfém:	Pb²⁺	Pb²⁺
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	1097	1097
Kiindulás oldat nehézfém koncentrációja (mg/l oldat):	625,4	625,4
Mérőoldat átlagos fogyása (ml/10 ml visszamaradt oldat):	8,0	7,8
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	8,0	7,7
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	172,7	355,0

5.11. táblázat. Ólom (II) oldat kapilláris felvételt követő titrimetriás vizsgálat során mért értékek és számított eredmények.

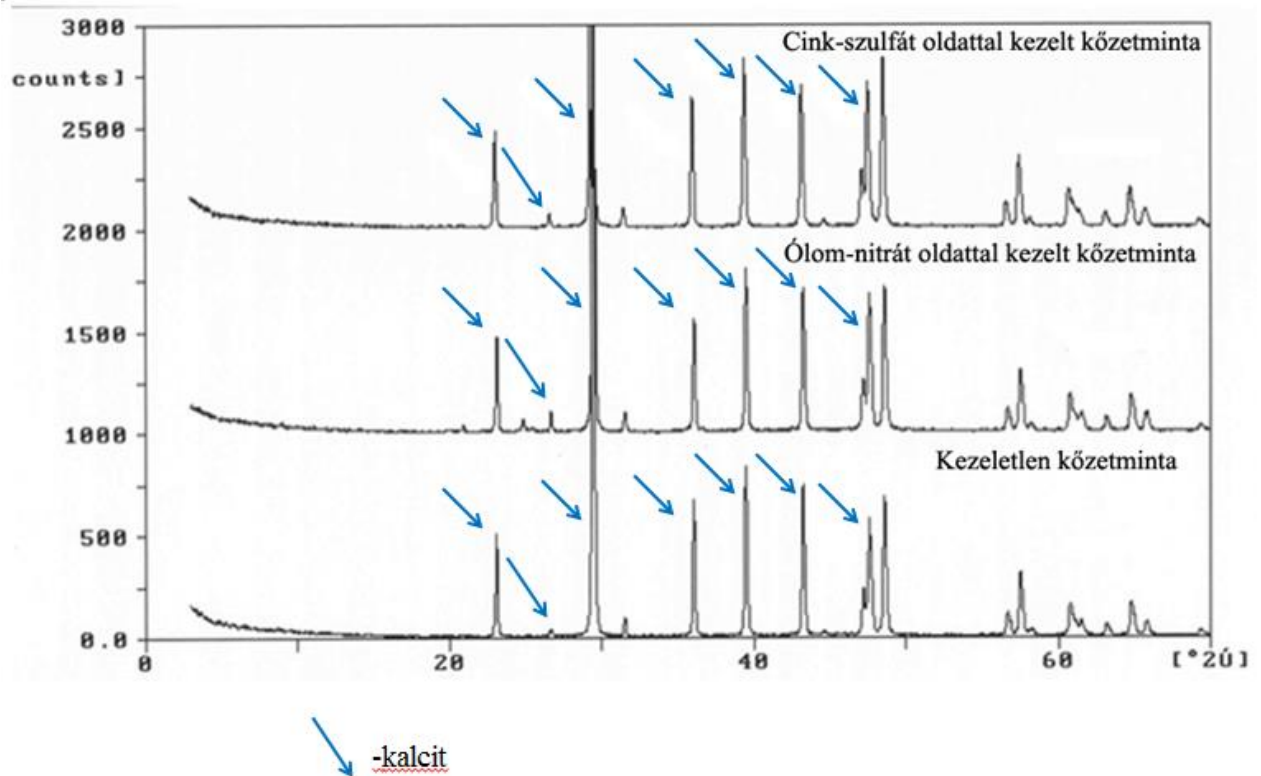
	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfém:	Zn²⁺	Zn²⁺
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	1050	1050
Kiindulás oldat nehézfém koncentrációja (mg/l oldat):	227,5	227,5
Mérőoldat átlagos fogyása (ml/10 ml visszamaradt oldat):	4,1	3,5
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	3,2	2,7
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	64,2	127,8

5.12.táblázat. Cink (II) oldat kapilláris felvételt követő titrimetriás vizsgálat során mért értékek és számított eredmények.

A titrimetriás vizsgálatok eredményei szerint a riolittufa sokkal több, durván kétszer annyi cink (II) és ólom (II) iont tudott megkötni a nehézfém tartalmú oldatokból, mint a durva mészkő. A próbatestek kapilláris oldatfelvételét követő titrimetriás eredmények szerint 10-18-szor kevesebb nehézfémet tudtak megkötni, mint porított formában a vizsgált kőzetminták. A kiindulási, és visszanyert oldatok nehézfém koncentrációja közötti különbség szerint a durva mészkő és a riolittufa próbatestek 92-95 %-ban voltak képesek csökkenteni mind az ólom (II), mind a cink (II) ionok tartalmát a vizsgált oldatoknak. (Szem előtt kell tartani, hogy ez a mérés jelentős hibafaktorról terhelte!)

5.2.2. Röntgen pordiffrakció

A porított durva mészkő röntgen diffrakciós vizsgálata során úgy találtuk, hogy mind az ólom-nitráttal, mind a cink-szulfáttal kezelt kőzetmintákban nem jelent meg új, cink vagy ólom tartalmú ásványfázis. Leginkább csak kalcitot (CaCO₃) azonosíthattunk a diffraktogramokon (5.1. ábra).

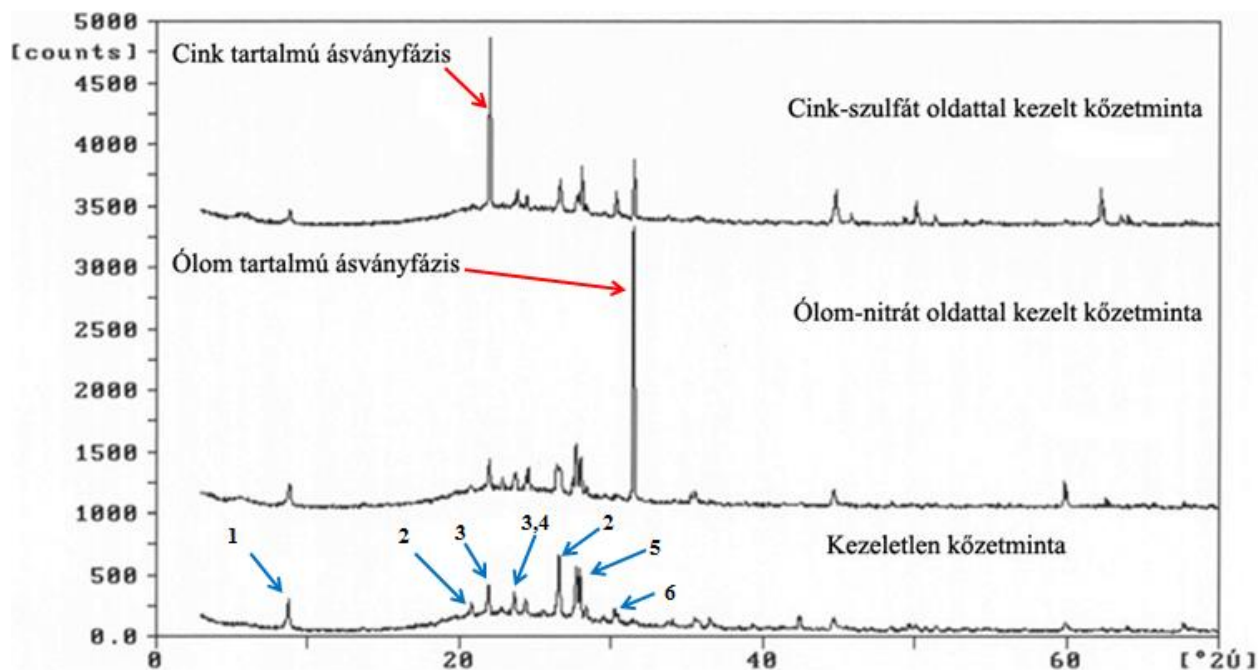


5.1.ábra. Cink-szulfát és ólom-nitrát oldatba áztatott porított durva mészkő diffraktogramja, valamint nehézfém oldatokba nem áztatott (szűz) porított durva mészkő diffraktogramja. Kék nyíl jelzi a kalcit ásványfázisok intenzitás csúcsát.

A porított (nehézfém oldatokba nem áztatott) riolittufában nagy valószínűséggel az alábbi fázisok különíthetők el (5.2. ábra):

- biotit ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$),
- kvarc (SiO_2),
- albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$),
- anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$),
- illit ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$),
- gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$).

Ólom vagy cink tartalmú ásványfázisokat nem figyeltünk meg a nehézfémekkel nem kezelt mintákban.



5.2.ábra. Cink-szulfát és ólom nitrát oldatba áztatott porított riolittufa diffraktogramja, valamint nehézfém oldatokba nem áztatott (szűz) porított riolittufa diffraktogramja. Ásványfázisok: **1**-biotit; **2**-kvarc; **3**-albit; **4**-anortit; **5**-illit; **6**-gehlenit.

Ólom-nitrát, valamint cink-szulfát oldatba áztatott riolittufa röntgen diffrakciós vizsgálata során nagy valószínűséggel egy ólom és egy cink tartalmú ásványfázist is azonosítottunk, melyek viszonylag nagy mennyiségben fordultak elő a kőzetmintákban (5.2. ábra). Ezek szerint a riolittufa a fém ionokat kristályos formában immobilizálta az oldatokból.

6. Eredmények értékelése

6.1. Kőzetfizikai vizsgálatok eredményeinek értelmezése

6.1.1. A kőzetek felületi keménysége

A vizsgálatok során kapott eredmények alapján elmondható, hogy a riolittufa felületi keménysége (6-22 közötti visszapattanási érték) kissé nagyobb, mint a durva mészkőé (5-17 közötti visszapattanási érték), azonban ezek az adatok tájékoztató jellegűek, a mérések nagy szórását az eltérő ásványok megjelenése okozta.

6.1.2. Kőzetminták sűrűsége

A durva mészkő sűrűsége $2,70 \text{ g/cm}^3$, a riolittufáé $2,45 \text{ g/cm}^3$ volt. Ezek szerint a durva mészkő sűrűsége nagyobb volt, mint a riolittufáé. Ennek oka az lehet, hogy a riolittufa minták kb. 15-20 %-át horzsakő klasztok teszik ki. A horzsakő sűrűsége kisebb, mint 1 g/cm^3 (rengeteg levegővel teli zárt pórust tartalmaz), ezt bizonyítja az is, hogy úszik a víz felszínén. Sűrűségének oka keletkezésére (robbanásos vulkáni kitörés során hirtelen üvegesedett magmahab) vezethető vissza.

6.1.3. Az ultrahang terjedési sebessége

A laboratóriumi mérések során úgy találtam, hogy a durva mészkőben az ultrahang terjedési sebessége 2580 - 3165 m/s, a riolittufában 1921 - 2255 m/s között volt. Vagyis a durva mészkőben az ultrahang terjedésének sebessége nagyobb volt, mint a riolittufában. Véleményem szerint ez azért lehetséges, mert a riolittufában horzsakő klasztok is találhatóak, melyek rengeteg zárt, levegővel kitöltött pórusokat tartalmaznak, így csökkentik a riolittufában terjedő ultrahang sebességét. (Vélhetően a durva mészkő pórusai sokkal kisebbek, mint a riolittufáé, így az ultrahang terjedési sebesség is nagyobb a durva mészkőben, mint a riolittufában.)

6.1.4. Kapilláris vízfelvétel

A kapilláris vízfelvétel vizsgálat tapasztalatai szerint a felvett vízmennyiség nagyobb volt a durva mészkőnél ($26,92-26,97 \text{ kg/m}^2$), mint riolittufa ($21,12-21,41 \text{ kg/m}^2$) esetében. Ugyanezt tapasztaltam a számított vízfelvételi együtthatónál is (durva mészkő: $3,17-3,18 \text{ kg/m}^2 \sqrt{h}$; riolittufa: $3,05-3,09 \text{ kg/m}^2 \sqrt{h}$). Ez arra utal, hogy a durva mészkőben a pórusok kisebb az átmérővel rendelkeznek, mint a riolittufa pórusai. Emellett nem szabad megfeledkezni arról a tényről sem, hogy a riolittufában található horzsakövek zárt pórusokkal rendelkeznek, amik nem vesznek fel vizet, így csökkentik az egységnyi közet felület által felvehető víz mennyiségét.

6.1.5. Nyílt porozitás

A vizsgálatok során kapott eredmények alapján, a riolittufa porozitása átlagosan **30,2%**, a durva mészkőé pedig **30,1%** volt. Vagyis a két vizsgált közet nyílt porozitása közel azonos. A két közet nagy porozitása keletkezési körülményeiknek tudható be. A sósikúti mészkő egy kiédesedő vizű beltenger védett rámpáján lerakódó mészvázú élőlények vázából épült fel, így nagy porozitása főképp ennek tulajdonítható. A demjéni riolittufa pedig robbanásos vulkáni kitörés során felhalmozódott hamu, és kristálytöredékekből áll. Utólagosan a pórusok nem cementálódtak, így a szemcsék közötti pórusok fluidumok által átjárhatóak.

6.1.6. Összporozitás

A laboratóriumi vizsgálatok során kapott eredmények azt mutatták, hogy riolittufa összporozitása nagyobb, mint a durva mészkőé. A riolittufa összporozitása átlagosan **39,4%**, míg a durva mészkőé **30,2%** volt.

A nyílt porozitás és az összporozitás adatait megfigyelve azt vettem észre, hogy a durva mészkő nyílt porozitás százalékos értéke közel megfelel az összporozitás értékének, ami arra utal, hogy a durva mészkőben található pórusok egymással kapcsolatban állnak (véltetően utólagosan kevésbé cementálódtak). A riolittufa nyílt porozitás értéke azonban kisebb volt, mint az összporozitása, ami azt mutatja, hogy a riolittufában zárt pórusok is találhatóak szemben a durva mészkővel. Feltételezésem szerint ez annak tudható be, hogy a riolittufában

horzsakő klaszrok is megfigyelhetők, amik keletkezésüket tekintve (hirtelen kihűlt és üvegesedett magmahab) nagy mennyiségben tartalmaznak zárt pórusokat. Ez magyarázhatja a nyílt porozitási értékéhez képest magasabb összporozitását is.

6.2. Kelatometriás vizsgálatok eredményeinek értelmezése

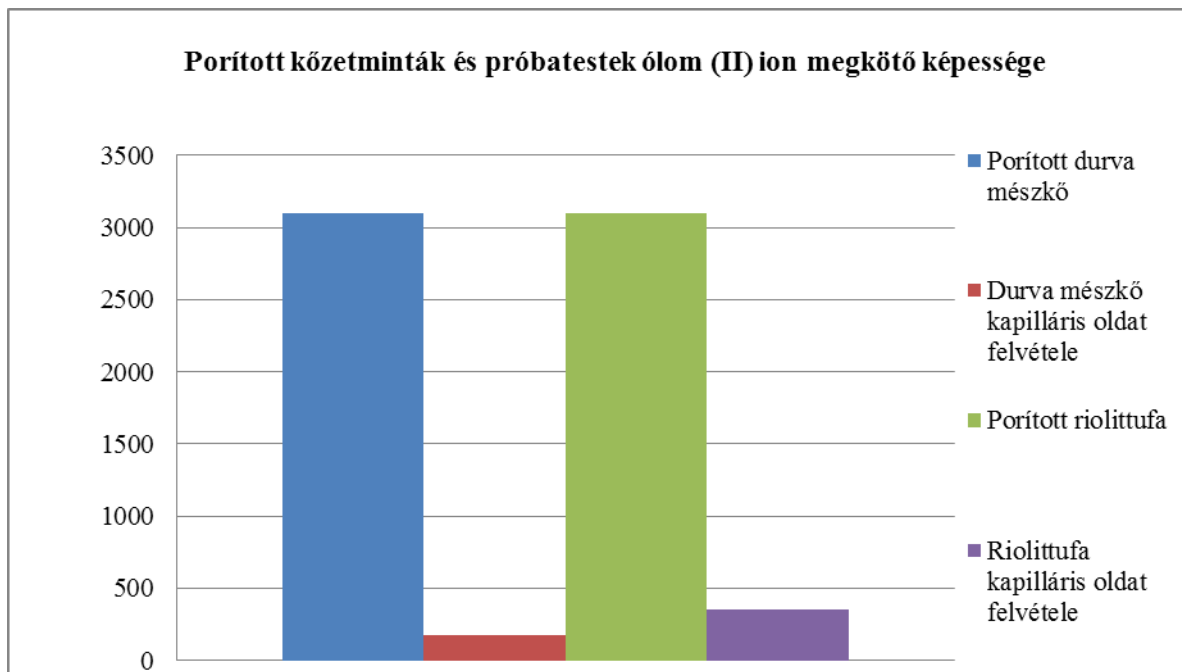
6.2.1. Nehézfém oldatokba áztatott porított kőzetminták vizsgálata

A semleges kémhatású oldatokba áztatott porított minták titrálásánál úgy találtam, hogy a közel 98-99%-os nehézfém koncentráció csökkenés a vizsgált, porított kőzetminták ásványos összetételének köszönhető. Durva mészkő esetében a kalcit, míg a riolittufa vizsgálatokkor a szabad ligandumokkal rendelkező kőzetüveg kristályok játszottak jelentős szerepet az ólom (II) és cink (II) ionok megkötésében. Bár a porított kőzetminták nehézfém megkötő képessége között nem tudtam markáns különbséget megfigyelni, a próbatestek kapilláris oldatfelvételes kísérlete során kapott eredmények már tükrözték a különböző kőzetanyagok közötti különbségeket, melyek főképp fizikai okokra vezethetők vissza.

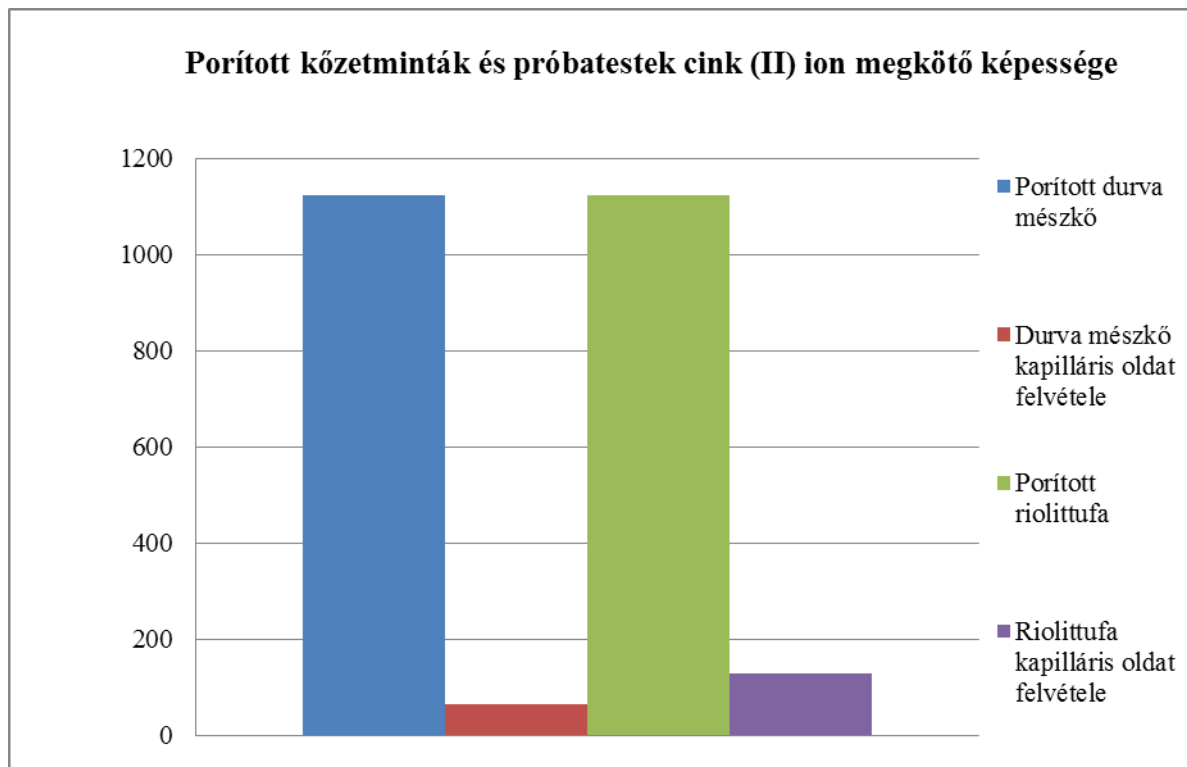
6.2.2. Próbatestek nehézfém oldat felvételének vizsgálata

A próbatestek 24 órás, kapilláris oldat felvételes vizsgálatai alapján megállapítottam, hogy a riolittufa 1 kg-ja sokkal több ólom (II) és cink (II) iont tudott megkötni, mint a durva mészkő 1 kg-ja. Véleményem szerint ennek a jelenségnek az oka a vizsgált kőzetek szöveti sajátosságaiban rejlik. A durva mészkő pórusai sokkal kisebbek a riolittufához képest, amit az ultrahangos vizsgálat és a kapilláris vízfelvételes vizsgálatok eredményei is részben alátámasztanak. A durva mészkő pórusrendszere így kedvezőbbnek tűnik az oldatok terjedésének szempontjából, mint a nagyobb pórus átmérővel rendelkező riolittufa. Ennek ellenére a durva mészkőben a nagy sótartalmú oldatok (1000 ppm koncentrációjú ólom-nitrát és cink-szulfát) terjedése során a pórusok eltömődhetnek és sokkal kevesebb nehézfém ion tud a mészkőben megkötődni. A riolittufa közel 30 %-os nyílt porozitása, valamint a durva mészkőhöz képest nagyobb pórusátmérője, melynek eltömődésének lehetősége kisebb, lehetővé teszi az oldatok szabad áramlását a kőzetben, és elősegíti a megnövekedett fajlagos felületen történő nehézfém ionok immobilizálódását.

A próbatestek kapilláris oldatfelvételét követő titrimetriás eredmények szerint még a nagy porozitású riolittufa is jóval (10-18-szor) kevesebb nehézfémeket tudott megkötni, mint porított formában a vizsgált kőzetminták (6.1.-6.2. diagramok). Hasonló tapasztalatokra tettek szert Wang és társai (2013) kísérleteik során.



6.1.diagram. Porított kőzetminták és próbatestek ólom (II) ion megkötő képessége.



6.2.diagram. Porított kőzetminták és próbatestek cink (II) ion megkötő képessége.

A porított kőzetminták és a próbatestek összehasonlításánál tapasztaltak annak köszönhetőek, hogy porított formában a kőzetminták fajlagos felülete jóval nagyobb, mint a porózus kőzetminták esetében. Tehát, a vizsgált kőzetek nehézfém megkötő képességét nagyban növeli, ha kis szemcseméretű (pár 100 μm -es) granulátum formájában alkalmazzák az oldatok nehézfém koncentrációjának csökkentésére. Ebben az esetben a durva mészkő pórusai már kevésbé tömődnek el az oldatokból kicsapódó új kristályok (véltetően fém-hidroxidok) miatt.

6.3. Műszeres analitikai vizsgálat eredményeinek értelmezése

6.3.1. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat

A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok során a durva mészkőben (a nehézfém oldatokba történő 24 órás áztatást követően) nem tudtunk azonosítani nagy valószínűséggel megjelenő, új, cink vagy ólom tartalmú ásványfázisokat. Azonban ez a riolittufa esetében másképp volt. Az ólom-nitrát, valamint cink-szulfát oldatokba áztatott riolittufában megjelenő ólom és cink tartalmú ásványfázisok arra utalnak, hogy a riolittufa képes volt a nehézfémeket kristályos fázisként immobilizálni a kiindulási (nehézfém tartalmú) oldatokból. Emellett azonban nem tartom kizártnak, hogy a demjéni riolittufa adszorpciós folyamatok révén is képes megkötni a vizsgált nehézfémeket. Bár röntgen pordiffrakciós vizsgálatok során nem mutattunk ki ólom vagy cink tartalmú ásvány fázisokat, nem tartom valószínűtlennek, hogy a sóskúti durva mészkő is képes a nehézfémeket megkötni adszorpciós vagy kémiai kicsapódások révén, hiszen a titrimetriás vizsgálatok során kimutattam a kezelő oldatok nehézfém koncentrációjának jelentős csökkenését. Csupán az adszorpciós megkötődést a röntgen pordiffrakciós módszerrel nem lehet kimutatni, ha pedig finom szemcsés (pár mikrométeres) kristályosodás formában valósult meg az immobilizáció, nem biztos, hogy a műszer érzékenysége kellően elegendő volt az új, nehézfém tartalmú ásványfázisok detektálásához. A röntgen diffrakciós vizsgálatok eredményeit alátámasztó vagy cáfoló vizsgálatok még folyamatban vannak.

7. Vizsgált kőzetminták környezetvédelmi alkalmazhatóságai

A vizsgált kőzetminták laboratóriumi vizsgálata bebizonyította, hogy 1000 ppm-es ólom-nitrát, illetve cink-szulfát tartalmú oldatok nehézfém csökkentésre a demjéni riolittufa és a sóskúti durva mészkő is alkalmas volt, leghatékonyabban porított formában.

A korábbi esettanulmányok alapján úgy vélem, hogy az általam vizsgált kőzetminták alkalmasak lehetnek felszín alatti vizek tisztítására például permeabilis reaktív gátakban nehézfém megkötő anyagként (porított formában, < 1 mm szemcseátmérő). Szennyezett természetes felszín alatti vizek in situ tisztítását, valamint veszélyes, nehézfém tartalmú folyadék tárolókkal rendelkező ipari létesítmények felszín alatti szivárgásának védelmét (szennyezés csökkentését) lehet ezzel a technológiával úgy biztosítani, hogy a töltő anyag olcsó legyen és könnyen beszerezhető, így az eljárás költsége jelentősen csökkenthető más technológiák alkalmazásához képest. A hazai reaktív gátak alkalmazása ebből a szempontból igen szerencsés lehet, hiszen a Sóskúti durva mészkő és Demjéni riolittufa is nagy mennyiségben áll rendelkezésre és olcsón beszerezhetőek.

Véleményem szerint a vizsgált kőzetanyagok által nyújtott előnyös tulajdonságokat a hulladék lerakók tervezésénél is kiaknázhathatják a depóniák kibélelése, és lefedése során. A lerakott hulladékokból kiszivárgó nehézfém tartalmú oldatokat ez a két kőzetanyag képes megszűrni, így a depóniákból összegyűjtött csurgalékvizek nehézfémre nézve elszegényednek. Ez azért fontos, mert a depóniába visszavezetett (mikroorganizmusok számára hasznos) csurgalékvíz nehézfém tartalma gátolhatja vagy csökkentheti a depóniában aktívan működő lebontó szervezetek működő képességét és ez hozzájárul a hulladék lerakók élettartamának növeléséhez. Nem utolsósorban a riolittufa, oldatokkal történő érintkezése során, a kőzetüveg természetéből adódóan agyagosodik, ami egy további természetes záró réteget képez a hulladéklerakó szigetelési rendszerében. Természetesen úgy is megtervezhető egy depónia szigetelő rendszere, hogy a nehézfémek megkötésére szolgáló kőzetanyagok cserélhetőek legyenek.

Fontos szempont az adott kőzetanyagok környezetvédelmi felhasználásának (felszín alatti víztisztítás) tervezése során, hogy a nehézfémeket adott technológia mellett (gazdaságosan) ki akarjuk-e vonni, és egyben rehabilitálni a nehézfémeket megkötő kőzetanyagokat, vagy csak szimplán kezelni és deponálni szándékozzuk az alkalmazási folyamatok végén. Az első

esetben mindenképpen szükségesnek tartom, hogy ismerjük annak a nehézfémnek a fizikai és kémiai tulajdonságait, amit megkötni kívánunk a kiválasztott kőzetanyagokkal, majd később újra kinyerni azokból, illetve olyan kőzetanyagot kell választani, mely a megkötni kívánt nehézfémeket főképp adszorpciós folyamatok révén immobilizálja a megtisztítani kívánt oldatokból. Egy deszorpciós eljárással az egyéb alkalmazásokhoz értékes nehézfémeket könnyebben vissza lehet nyerni, mintha finom kristályos állapotú nehézfémektől kívánnánk mentesíteni az alkalmazott kőzetanyagokat. Második lehetőség, hogy a környezetvédelmi eljárásban (felszín alatti víztisztítás) alkalmazott kőzetanyagokat a cementgyárak által használt klinker kemencékben elégetjük, és a képződött inert salakot hulladék lerakó depóniák fedésére alkalmazzuk, esetleg a cementgyártás során felhasználhatóak alapanyagként (a nehézfém koncentrációjuktól függően). A második eshetőség Magyarországon viszonylag könnyen kivitelezhető.

Meglátásom szerint a frissen fejtett kőzetek helyett akár a demjéni riolittufából és sósikúti durva mészkőből álló, építési munkálatok során keletkező bontási törmelékeket is fel lehet használni nehézfém tartalmú oldatok koncentrációjának csökkentésére, azonban ehhez egy előzetes kőzetfizikai, kémiai összetétel (nehézfém koncentráció) vizsgálat valamint, nehézfém megkötő képesség felmérés szükséges, ahogy ezt én is tettem tudományos diákköri dolgozatom elkészítése során.

8. További tervezett vizsgálatok

A jövőben szeretnék további műszeres anyagvizsgálatokat végezni. Tudományos diákköri munkám írásával egy időben zajlottak az ICP-MS vizsgálatok, melyek adatai pontosíthatják vagy cáfolhatják a titrimetriás vizsgálatok eredményeit. A közeljövőben pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat segítségével szeretnék elem térképezést végezni azokon a kőzetekből fűrt hengeres próbatestek metszetein, amelyeket korábban nehézfém oldatokba áztattam. Ez a vizsgálat feltárhatná a kőzetekben a nehézfém oldatok terjedésének mintázatát, utalhatna a kőzetekben való nehézfém tartalmú oldat terjedésének fizikai (és kémiai) okára, valamint elektron mikroszkópia feltétellel a kőzetek által immobilizált nehézfém ionok koncentrációja is mérhetővé válna.

A továbbiakban szeretném meghatározni a sóskúti durva mészkő és a demjéni riolittufa maximális nehézfém megkötő képességét, méghozzá különböző koncentrációjú ólom-nitrát és cink szulfát oldatokba áztatott porított minták segítségével.

Végül, amennyiben alkalmam nyílik rá, szeretném terepi körülmények között is kipróbálni ezeket a kőzetanyagokat szennyezett felszín alatti vizek tisztításában, permeabilis reaktív gátszűrőanyagként.

9. Összefoglalás

Az elvégzett laboratóriumi titrimetriás és röntgen pordiffrakciós vizsgálatok alapján elmondható, hogy a vizsgált durva mészkő, és riolittufa (porított és próbatest formájában) képes volt az ólom (II) ion tartalmú (ólom-nitrát), valamint a cink (II) ion tartalmú (cink-szulfát) oldatok koncentrációját jelentősen (92-99 %-ban) csökkenteni.

Titrimetriás vizsgálatok szerint a porított kőzetminták 98-99%-ban voltak képesek megkötni a vizsgált nehézfémeket. Ennek oka a vizsgált porózus kőzetek ásványos összetételében rejlik. A durva mészkő esetében a kalcit, a riolittufa vizsgálata során pedig a kőzetüveg kristályok segíthették elő a vizsgált nehézfém tartalmú oldatok koncentráció csökkenését.

Próbatestek kapilláris oldat felvételének vizsgálata során úgy találtam, hogy a riolittufa jóval több ólom (II) és cink (II) iont volt képes megkötni, mint a durva mészkő. Ennek oka a riolittufa szöveti sajátossága (a durva mészkő kisebb pórusokkal rendelkezik, melyek az oldatból kiváló új kristályokkal történő eltömődésre hajlamosak).

Úgy tapasztaltam, hogy a kőzetminták porított állapotban sokkal több nehézfémeket voltak képesek immobilizálni a nehézfém oldatokból, mint a próbatestek. Nagy nyílt porozitásuk (közel 30%) ellenére a próbatestek fajlagos felülete kisebb a porított kőzetmintákhoz képest.

A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy a porított riolittufa valóban képest volt immobilizálni a vizsgált nehézfémeket (ahogy azt a titrimetriás vizsgálatoknál is megállapítottuk), mégpedig kémiai kicsapódás révén, kristályos formában. A röntgen pordiffrakcióval kapott eredmények ellenére nem zártam ki a nehézfémek adszorpció útját történő megkötődését sem (ez főképp a durva mészkő titrimetriás és röntgen pordiffrakciós vizsgálatainál igazolódott).

Vizsgálataim során megbizonyosodtam arról, hogy a sóskúti durva mészkő és a demjéni riolittufa is képes volt az 1000 ppm-es ólom-nitrát és cink-szulfát oldatok koncentrációjának jelentős csökkentésére. Javaslataim szerint a vizsgált kőzetanyagok számos környezetvédelmi eljárásban lehet alkalmazni, mint például felszín alatti vizek tisztításában permeábilis reaktív gátak építésével, hulladéklerakók csurgalékvizének tisztításában, illetve akár hulladéklerakók fedésére is.

10. Absztrakt

Az egyes kőzettípusok, mint például a mészkő és a riolittufa, képesek a vizes oldatokból a nehézfémeket megkötni, így azokat a természetes geokémiai körfolyamatokból kivonni. A változó környezeti hatások (például savas eső) miatt azonban ezek a kőzetek lepusztulnak, mállanak, így a szennyezőanyagok ismét a körfolyamatban aktiválódnak.

A kísérletekhez hazai durva mészkövet és riolittufát használtunk. Első lépésben durva mészkő és riolittufa kőzettestekből gyémántbetétes fúróval hengeres próbatesteket alakítottam ki. Ezt követően a kőzetek kőzetfizikai paramétereit határoztam meg víztelített és légszáraz állapotban: testsűrűséget, anyagsűrűséget, kapilláris vízfelvételt, ultrahang terjedési sebességet, felületi keménységet és nyílt porozitást. Laboratóriumi mérések alapján a durva mészkő sűrűsége $2,70 \text{ g/cm}^3$, riolittufáé pedig $2,45 \text{ g/cm}^3$ volt. Légszáraz állapotú durva mészkőben $2580 - 3165 \text{ m/s}$, riolittufában $1921 - 2255 \text{ m/s}$ ultrahang terjedési sebességet mértem. A durva mészkő felületi keménysége 5-17, a riolittufáé pedig 6-22 Duroskop visszapattanási érték volt.

Nedves analitikai kémiai vizsgálatokat végeztünk a durva mészkő és riolittufa ólom (II) és cink (II) ionok megkötő képességének megállapítására vonatkozóan. A porított kőzetmintákat, valamint a kőzetekből fúrt próbatesteket 1000 ppm -es ólom-nitrát, valamint cink-szulfát oldatba áztattunk, majd titrimetriás módszerrel meghatároztuk a visszamaradt oldat ólom (II) és cink (II) ion koncentrációját. A vizsgálatok szerint a durva mészkő és riolittufa (porított formában és próbatestként is) minták képesek voltak az ólom (II) és cink (II) ionok koncentrációját csökkenteni (92-99 %-ban) az oldatban. A kőzetminták ásványos összetételét, és az új nehézfém tartalmú ásványfázisokat röntgen pordiffrakcióval határoztuk meg.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a vizsgált két kőzet alkalmas lehet későbbi környezetvédelmi eljárásokban való alkalmazásra. Az egyik felhasználási lehetőség; a reaktív gátanyagként való alkalmazásuk.

11. Abstract

Some stones, like limestone, and rhyolite tuffs are able to reduce heavy metal pollution by absorbing and adsorbing heavy metals from natural geochemical cycles due to the favourable physical and chemical properties of these stones. Natural environmental conditions and anthropogenic effects (like acid rain) as well as natural weathering cause the decay and disintegration of natural stones and thus heavy metals could be reactivated and released again into the natural geochemical cycle.

In our experiments two porous stones, a coarse limestone and rhyolite tuff were used. Both lithotypes occur in Hungary. Petrophysical parameters of rock samples were determined in water saturated and air-dried conditions: apparent density, real density, capillary water absorption, ultrasound propagation velocity, surface rebound hardness and open porosity. According to petrophysical laboratory analysis apparent density of in coarse limestone was 2.70 g/cm^3 while that of rhyolite tuff was 2.45 kg/cm^3 . Ultrasound propagation velocity was 2580 - 3165 m/s in coarse limestone, compared to the velocity of 1921 – 2255 m/s in rhyolite tuff. Duroskop rebound values were 5-17 in coarse limestone and 6-22 in rhyolite tuff.

To determine the amount of the sorption of lead (II) and zinc (II) ions by coarse limestone and rhyolite tuff, wet chemical analysis was used. The powdered rock samples and cylindrical specimens were put into lead-nitrate and zinc-sulfate solutions (concentration 1000 ppm) and the amount of lead (II) and zinc (II) ions were identified by titration of the residual solution. According to the examination, powdered rocks and rock specimens of limestone and rhyolite tuff could reduce (92-99 %) the lead (II) and zinc (II) ions concentration in aqueous solution. We identified the mineral phases of rock samples and the newly formed minerals that contained lead and zinc by X-ray diffraction.

According tests, these two types of the examined Hungarian rocks, could be used in environmental protection technologies in a form of permeable reactive barrier.

Irodalomjegyzék

Aziz, H. A.; Adlan, M. N.; Ariffin, K. S.: Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treated by high quality limestone - *Bioresource Technology*, 99., (6), 2008, 1578-1583 p.

Bodvarsson, G.S.; Boyle, W.; Patterson, R.; Williams D.: Overview of scientific investigations at Yucca Mountain—the potential repository for high-level nuclear waste - *Journal of Contaminant Hydrology*, 38., 1999, 3–24 p.

Brewer, M.; Scott, T. (eds.): *Concise Encyclopaedia of Biochemistry* - Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1983.

Haas, J.: *Karbonátszedimentológia* – ELTE Eötvös Kiadó, 1998, 27-29 p.

Hámor G.: Genesis and evolution of the Pannonian Basin - In: Haas, J. (ed) *Geology of Hungary* - Eötvös Kiadó, Budapest, 2001, 193-242 p.

Hedin, R.S.; Watzlaf, G.R.; Nairn, R.W.: Passive treatment of acid mine drainage with limestone - *Journal of Environmental Quality*, 23., 1994, 1338-1345 p.

Hodgson, E.; Mailman, R.B.; Chambers, J.E. (eds): *Macmillian Dictionary of Toxicology* - Macmillian-London, 1988.

Ismael, I. S.; Melegy, A.; Kratochvil, T.: Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated zeolites – *Geotechnical and Geological Engineering*, 30., 2012, 253-262 p.

Kwon, J.S.; Yun, S.T.; Lee, J. H.; Kim, S.O.; Jo, H. Y.: Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption - *Journal of Hazardous Materials*, 174., (1-3), 2010, 307-313 p.

Moraci, N.; Calabro, P. S.: Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers - *Journal of Environmental Management*, 91., 2010, 2336-2341 p.

Morgan, J.J., Stumm, W.: Chemical processes in the environment, relevance of chemical speciation. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and Their Compounds in the Environment Occurrence, Analysis and Biological Relevance* - VCH, New York, 1991, 67–103 p.

Pearson, F.H.; McDonnell, A.J.: Use of crushed limestone to neutralize acid wastes - *Journal of Environmental Engineering*, 101., 1975, 139-158 p.

Roehl, K.E.; Meggyes, T.; Simon, F.G.; Stewart, D.I.: Long-term performance of permeable reactive barriers - *Elsevier Science*, 7., 2005, 1-25 p.

Schafarzik F., Vendl A., Papp F.: *Geológiai kirándulások Budapest környékén* - Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964, 296 p.

Sdiri, A.; Higashi, T.; Jamoussi, F.; Bouaziz, S.: Effect of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous system - Journal of Environmental Management, 93., (1), 2012, 245-253 p.

Spycher, N.F.; Sonnenthal, E.L.; Apps, J.A.: Fluid flow and reactive transport around potential nuclear waste emplacement tunnels at Yucca Mountain, Nevada – Journal of Contaminant Hydrology, 62-63., 2003, 653-673 p.

Thiruvengkatachari, R.; Vigneswaran, S.; Naidu, R.: Permeable reactive barrier for groundwater remediation - Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14., 2008, 145-156 p.

Török Á.: Oolitic limestone in polluted atmospheric environment in Budapest: weathering phenomena and alterations in physical properties - In: Siegesmund, S., Weiss, T., S., Vollbrecht, A (Eds.), Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London - Special Publications, 205, 2002, 363-379 p.

Török Á.: Durva mészkőből épült műemlékek károsodása légszennyezés hatására. - In: Török, Á. (szerk.), Mérnökgeológiai Jubileumi Konferencia - Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2003, 287-301 p.

Török, Á.: Geológia mérnököknek - Műegyetemi Kiadó, 2007, 102-105 p.

U.S. Department of Energy – Office of Civilian Radioactive Waste Management: Yucca Mountain Science and Engineering Report-Revision 1, 2002.

Wang, Y.; Sikora, S.; Townsend, T. G.: Ferrous iron removal by limestone and crushed concrete in dynamic flow columns - Journal of Environmental Management, 124., 2013, 165-171 p.

Yao, Z., Zhou, L., Bao, Z., Gao, P., Sun X.: High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone - Chinese Journal of Geochemistry, 28., (3), 2009, 293-298 p.

6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről, 1. és 2. melléklet - Complex Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye: http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0900006.KVV; 2013. december 27.

Weboldalak:

www1.: KÖRINFO honlapja: www.korinfo.hu; 2013. november 5.

www2.: University of Newcastle Australia, Georemediation Research Program (2012): http://www.newcastle.edu.au/research-and_innovation/centre/cgmm/research/georemediation, 2013. november 5.

Köszönetnyilvánítás:

Szeretném megköszönni legelőször is tanáromnak, Dr. Török Ákosnak, hogy felajánlotta nekem ezt a témát, hasznos tanácsai nélkül nem készülhetett volna el ez a munka.

Köszönetet szeretnék mondani Mlinárik Lilla PhD. hallgatónak, aki konzulensemként óriási segítséget nyújtott a laboratóriumi munkák tervezésében, kivitelezésében és végig tartotta bennem a lelket.

Köszönöm Dr. Kopecskó Katalinnak a röntgen pordiffrakciós vizsgálatokban, és kiértékelésekben nyújtott nélkülözhetetlen segítségét.

Köszönöm a laboratóriumi munkákban való közreműködését Rónaky Viktóriának.

Hálásan köszönöm az Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszék dolgozóinak, szakdolgozó, és PhD hallgatóinak a rengeteg segítséget, támogatást és türelmet.

Mellékletek

1. Fizikai paraméterek

Eger, Demjéni riolittufa:

Mintaszám	Magasság (mm)	Átmérő (mm)	Tömeg (g)
T1	77,56	38,95	143,33
T2	82,04	39,09	146,31
T3	76,35	39,14	138,87
T4	76,59	39,05	142,57
T5	75,07	39,04	137,10
T6	77,32	39,21	139,21
T7	76,77	39,18	142,92
T8	80,34	38,43	137,72
T9	76,27	38,80	141,74
T10	77,91	39,06	140,72
T11	76,13	38,77	139,49
T12	77,80	39,10	144,70
T13	72,70	39,19	132,70
T14	77,80	39,09	140,19
T15	76,06	39,27	137,63
T16	76,67	39,31	141,20
T17	75,31	39,06	134,13
T18	76,84	39,34	138,77
T19	75,24	39,29	129,24
T20	78,64	39,23	142,83
T21	72,25	39,14	133,96
T22	82,54	38,98	151,31
T23	84,26	39,46	150,43
T24	83,53	39,28	150,93

Sóskúti durva mészkő:

Mintaszám	Magasság (mm)	Átmérő (mm)	Tömeg (g)
M1	85,57	48,54	266,26
M2	85,85	47,99	264,06
M3	86,31	48,73	278,64
M4	77,16	48,71	244,99
M5	87,73	48,35	258,92
M6	84,65	48,63	274,87
M7	86,66	48,14	271,85
M8	86,18	48,70	264,54
M9	86,93	48,11	278,90
M10	87,71	48,13	266,15
M11	87,91	48,19	283,62
M12	86,52	48,30	260,92
M13	86,70	48,33	268,15
M14	87,63	48,32	284,89
M15	84,82	48,56	256,91
M16	86,12	48,35	272,64
M17	86,89	48,42	279,53
M18	85,67	48,63	265,61
M19	87,05	48,47	264,91
M20	86,82	48,24	264,33
M21	75,77	48,38	228,48
M22	87,05	48,44	286,01
M23	87,37	48,46	274,71
M24	86,20	48,46	274,43
M25	87,48	48,53	279,60
M26	88,81	48,71	285,54

2. Ultrahang terjedési sebesség és felületi keménység vizsgálatok eredményei

Eger, Demjéni riolittufa:

Mintaszám	Ultrahang terjedési sebesség (μsec)	Felületi keménység (Duroscop)
T1	34,8	14
T2	41,8	22
T3	35,2	15
T4	35,1	15
T5	35,6	14
T6	37,1	12
T7	35,6	8
T8	41,8	16
T9	34,2	18
T10	35,0	13
T11	36,2	21
T12	36,0	6
T13	33,1	6
T14	34,5	16
T15	35,0	16
T16	36,6	12
T17	34,0	20
T18	37,3	14
T19	34,6	12
T20	35,6	14
T21	32,5	16
T22	42,0	15
T23	41,3	17
T24	42,8	13

Sóskúti durva mészkő:

Mintaszám	Ultrahang terjedési sebesség (μsec)	Felületi keménység (Duroscop)
M1	31,3	10
M2	30,9	9
M3	28,3	17
M4	26,0	10
M5	34,0	9
M6	28,6	6
M7	30,3	7
M8	32,6	15
M9	28,8	8
M10	33,9	8
M11	28,5	9
M12	32,6	5
M13	31,1	7
M14	29,1	10
M15	31,6	8
M16	30,0	9
M17	29,6	6
M18	29,9	6
M19	33,2	8
M20	31,9	8
M21	28,1	10
M22	27,5	7
M23	31,6	10
M24	28,7	8
M25	31,0	13
M26	30,0	6

3. Kapilláris vízfelvétel vizsgálat eredményei

Eger, Demjéni riolittufa (tömeg g-ban, kapilláris vízemelés mm-ben van megadva):

Mérési időpont	T6 (g)	T6 (mm)	T10 (g)	T10 (mm)	T15 (g)	T15 (mm)
0 sec	139,36	0	140,91	0,00	137,74	0,00
10 sec	141,00	7,42	142,37	7,64	139,38	9,43
20 sec	141,75	8,59	143,02	9,86	139,95	11,59
30 sec	142,36	9,55	143,56	11,90	140,39	14,06
40 sec	142,85	11,48	143,98	13,34	140,77	16,48
50 sec	143,20	14,25	144,27	13,76	141,13	18,02
60 sec	143,67	16,99	144,53	14,81	141,55	20,58
70 sec	144,03	18,65	144,90	16,61	141,74	21,96
80 sec	144,41	18,66	145,09	18,66	141,95	23,12
90 sec	144,81	19,74	145,28	19,97	142,30	23,14
100 sec	145,04	22,04	145,60	21,91	142,38	26,34
110 sec	145,30	24,35	145,86	23,61	142,58	27,48
120 sec	145,60	26,36	146,06	25,41	142,94	28,99
130 sec	145,89	28,63	146,24	26,13	143,01	30,19
140 sec	146,11	28,64	146,57	29,32	143,19	31,25
150 sec	146,32	31,20	146,81	29,36	143,48	32,54
160 sec	146,59	35,26	146,88	31,64	143,66	34,83
170 sec	146,74	35,51	147,08	33,49	143,75	35,13
180 sec	146,93	39,63	147,22	34,05	143,87	35,88
5 min	147,77	43,23	147,83	36,23	144,35	36,95
10 min	149,22	46,66	149,30	43,58	145,70	38,71
15 min	150,56	53,48	150,37	49,45	147,42	40,65
30 min	153,45	67,53	153,35	56,67	149,28	42,20
60 min	158,42	telítve	157,39	telítve	151,29	telítve
24 h	163,52	telítve	164,56	telítve	160,83	telítve
48 h	164,24	telítve	165,27	telítve	161,47	telítve

Sóskúti durva mészkő (tömeg g-ban, kapilláris vízemelés mm-ben van megadva):

Mérési időpont	M5 (g)	M5 (mm)	M10 (g)	M10 (mm)	M4 (g)	M4 (mm)
0 sec	259,13	0	266,39	0,00	245,07	0,00
10 sec	264,94	12,64	271,81	16,11	247,72	7,74
20 sec	267,96	18,93	273,73	18,48	248,54	9,85
30 sec	270,30	22,36	275,27	20,28	249,76	11,16
40 sec	272,22	23,83	276,59	22,21	250,69	13,19
50 sec	273,77	28,63	277,92	24,36	251,67	15,67
60 sec	275,42	31,26	279,18	25,49	252,50	17,55
70 sec	277,08	34,26	280,00	28,05	253,22	20,28
80 sec	278,27	35,31	280,98	29,84	254,00	22,69
90 sec	279,37	38,46	281,85	31,62	254,81	24,97
100 sec	280,35	41,24	282,60	34,06	255,60	27,32
110 sec	281,38	43,75	283,40	35,72	256,69	29,50
120 sec	282,58	47,00	284,16	36,90	257,27	31,73
130 sec	283,27	48,85	285,04	39,78	257,76	34,13
140 sec	284,23	50,50	285,68	41,20	258,37	35,90
150 sec	285,26	51,97	286,30	42,20	258,98	37,86
160 sec	285,99	55,23	286,98	44,74	259,45	40,28
170 sec	286,98	58,47	287,65	46,63	259,74	41,24
180 sec	287,84	60,01	288,33	48,43	260,36	42,78
5 min	291,75	62,88	290,18	52,56	263,17	47,86
10 min	297,08	75,21	295,34	65,18	272,40	67,63
15 min	301,16	telítve	299,24	74,91	274,74	telítve
30 min	304,28	telítve	308,18	telítve	278,08	telítve
60 min	310,95	telítve	311,29	telítve	278,34	telítve
24 h	306,70	telítve	313,48	telítve	279,87	telítve
48 h	307,69	telítve	314,59	telítve	280,77	telítve
72 h	308,51	telítve	315,34	telítve	281,50	telítve

4. Nyílt porozitás vizsgálat eredményei

Eger, Demjéni riolittufa (tömeg g-ban van megadva):

	md	ms	mh
T2	145,5	174,9	75,8
T8	137,1	169,5	76,2
T20	142,2	169,3	75,6
T22	150,1	178,4	78,8
T23	149,2	178,9	77,2
T24	149,9	180,0	80,7

Sóskúti durva mészkő (tömeg g-ban van megadva):

	md	ms	mh
M1	266,4	315,0	158,6
M2	264,2	314,0	161,8
M3	278,9	322,5	164,5
M6	275,1	318,5	162,4
M7	272,1	318,5	160,2
M8	264,7	315,2	157,0