



Oldott állapotú toxikus nehézfémek terjedésének vizsgálata riolittufában és durva mészkőben

Diplomamunka

Készítette: Németh Gabriella,

környezetmérnök Msc hallgató

Témavezetők: Dr. Török Ákos, egyetemi tanár

Mlinárik Lilla, PhD hallgató

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék

Budapest, 2014

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.....	12
2.3.3. Nehézfémek adszorpciós vizsgálata riolittufában és mészkőben ipari alkalmazhatóságuk céljából	14
2.3.3.1. Nehézfémek zeolitos riolittufákon, valamint vulkáni salakon történő megkötődésének esettanulmányai.....	15
2.3.3.2. Nehézfémek mészkövön történő megkötődésének esettanulmányai	16
3. Kőzetminták	18
3.1. Riolittufa	18
3.2. Durva mészkő	18
4. Módszertan	20
4.1. Kőzetfizikai vizsgálatok.....	20
4.1.1. Kőzetminták sűrűségmérése piknométerrel.....	20
4.1.2. A kőzetek felületi keménységének vizsgálat Duroscoppal.....	21
4.1.3. Az ultrahang terjedés sebességének meghatározása ultrahangos sebességmérő berendezéssel	22
4.1.4. Kapilláris vízfelvétel vizsgálat.....	22
4.1.5. Nyílt porozitás vizsgálat.....	23
4.1.6. Összporozitás vizsgálat.....	24
4.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolatának laboratóriumi vizsgálata	25
4.2.1. Kőzetminták előkészítése.....	25
4.2.2. Nehézfém oldatokba áztatott kőzetminták nedves analitikai kémiai vizsgálata	26

4.2.3. Elemanalitikai vizsgálat.....	27
4.2.3.1. A vizsgálat menete.....	28
4.2.4. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat	29
4.2.4.1. A vizsgálat menete.....	29
4.2.5. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat.....	30
4.2.5.1. A vizsgálat menete.....	30
5. Vizsgálatok eredményei	31
5.1. Kőzetfizikai vizsgálatok eredményei	31
5.1.1. Kőzetsűrűség.....	31
5.1.2. Felületi keménység	32
5.1.3. Ultrahang terjedési sebessége kőzetekben	33
5.1.4. Kapilláris vízfelvétel.....	33
5.1.5. Nyílt porozitás.....	35
5.1.6. Összporozitás	36
5.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolat vizsgálatának eredményei	37
5.2.1. Nedves analitikai kémia.....	37
5.2.1.1. Porított kőzetminták vizsgálata.....	37
5.2.1.2. Próbatetek vizsgálata.....	40
5.2.2. Elemanalitikai	41
5.2.3. Röntgen pordiffrakció.....	42
5.2.4. Pásztázó elektronmikroszkóp.....	44
5.2.4.1. Oldatokkal kezelt próbatetek vizsgálata.....	44
5.2.4.2. Oldatokkal kezelt porított kőzetminták vizsgálata.....	49
6. Eredmények értékelése.....	55
6.1. Kőzetfizikai vizsgálatok eredményeinek értelmezése.....	55
6.1.1. A kőzetek felületi keménysége	55
6.1.2. Kőzetminták sűrűsége.....	55
6.1.3. Az ultrahang terjedési sebessége.....	55
6.1.4. Kapilláris vízfelvétel	56

6.1.5. Nyílt porozitás.....	56
6.1.6. Összporozitás	56
6.2. Kelatometriás vizsgálatok eredményeinek értelmezése	57
6.2.1. Nehézfém oldatokba áztatott porított kőzetminták vizsgálata	57
6.2.2. Próbatetek nehézfém oldat felvételének vizsgálata	59
6.3. Műszeres analitikai vizsgálat eredményeinek értelmezése	60
6.3.1. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat	60
6.3.2. Elemanalitikai vizsgálat	61
6.3.3. Páasztázó elektronmikroszkópos vizsgálat	62
6.3.3.1. Oldatokkal kezelt próbatetek.....	62
6.3.3.2. Oldatokkal kezelt porított kőzetminták.....	62
7. Vizsgált kőzetminták környezetvédelmi alkalmazhatóságai.....	65
8. További tervezett vizsgálatok.....	67
9. Összefoglalás.....	68
10. Absztrakt	70
11. Abstract	71
Irodalomjegyzék.....	72
Köszönetnyilvánítás:	75
Mellékletek.....	76
1. Fizikai paraméterek.....	76
2. Ultrahang terjedési sebesség és felületi keménység vizsgálatok eredményei.....	78
3. Kapilláris vízfelvétel vizsgálat eredményei	80
4. Nyílt porozitás vizsgálat eredményei.....	82

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 mozgása miatt a kőzettestekre hatással vannak az antropogén eredetű nehézfém szennyezések. A kőzettestek, a nehézfémekkel szennyezett vizekkel érintkezésbe lépve, jelentősen befolyásolják a vizek nehézfém koncentrációját, például részben megkötik azokat. A mészkő, vagy a riolittufa kémiai tulajdonságaik (ásványos összetétel) révén képesek 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, mint reaktív gátak szűrő anyaga (Roehl és társai, 2005; Thiruvengkatachari és társai, 2008; Moraci és Calabro, 2010; Wang és társai, 2013), valamint veszélyes hulladéktárolók befogadó kőzeteként (Spycher és társai, 2003; U.S. Department of Energy, 2002). A felhasznált építő és díszítő kövek folyamatosan ki vannak téve a városok szennyezett, toxikus nehézfém tartalmú levegőjének. A mindennapi életben felhasznált kőzetek akumulálhatják a nehézfémeket, de a kőzetanyag erodálódásával kiszabadulhatnak a környezetbe. A természetes, és az épített környezet védelmének érdekében fontosnak tartom a toxikus nehézfémek porózus kőzetekben történő terjedésének vizsgálatát.

Szakdolgozatom célja, hogy a rendelkezésemre álló (elsősorban műszeres) vizsgálati lehetőségek segítségével egy-egy, hazánkban is nagy mennyiségben előforduló, 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

Diplomadolgozatomban témájához szorosan kapcsolódó szakirodalmak köre viszonylag szűkös volt, hiszen a tufák és a porózus mészkövek nehézfém megkötő képességét ismertető publikációk nem kifejezetten ilyen jellegű laboratóriumi kísérletekkel foglalkoztak. Ezt figyelembe véve, az irodalmi áttekintést igyekeztem úgy felépíteni, hogy az leginkább a témához kapcsolódó vizsgálati módszereket, eljárásokat mutassa be. Mindezek alapján fel lehetett állítani egy saját vizsgálati sort, amely alkalmas a vizsgált kőzetek (diplomadolgozat szempontjából legfontosabb) tulajdonságainak megfelelő jellemzésére.

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 fémet (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 környezetbeli 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 okoz. 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 µg/l, megengedett mennyisége az ivóvízben 50 µg/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 µg/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 bánya meddők, 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.

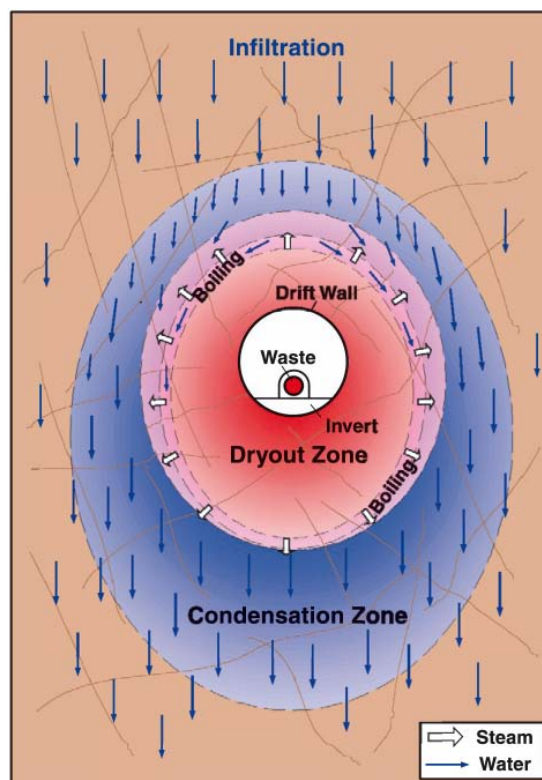
2.3. Riolittufák és mészkövek környezetvédelemben való alkalmazásai

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 kőzetpórusokban a vízgőz lecsapódik, és elvezetődik (2.1. ábra, Spycher és társai, 2003).



2.1. ábra. A Yucca Mountain nukleáris hulladéktározó (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-Tározó 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 közetben (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,

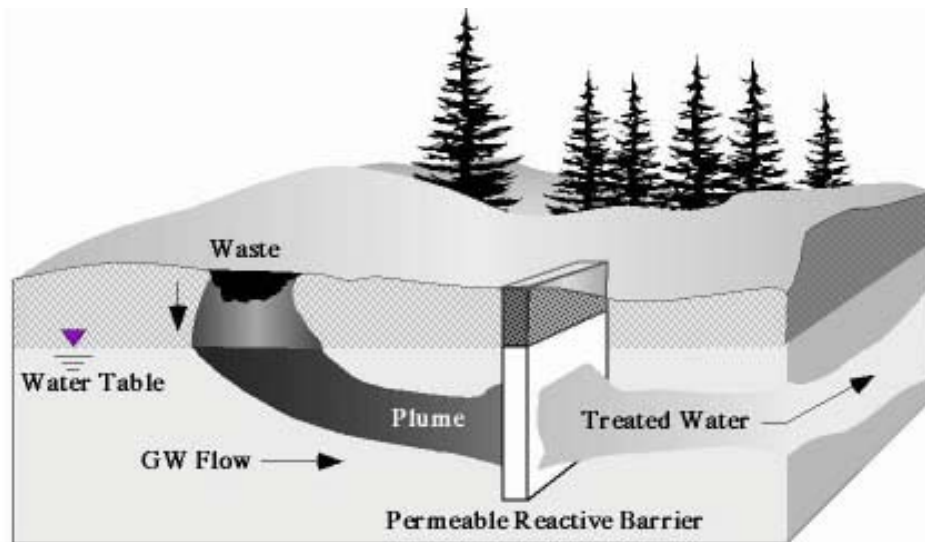
stb.), melyeket figyelembe vettek a tervezők is, és számos szimulációt végeztek a különböző eshetőségekre. Az eredmények alapján így is hosszútávon megbízhatónak tartották a tározót befogadó kőzetét kémiai, fizikai és egyéb mérnöki szempontokból (U.S. Department of Energy, 2002).

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 McDonell, 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, örölt 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 e 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 fémetek 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 Calabró (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 közetek 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 vulkáni salakon történő megkötődésének 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: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} \sim Cd^{2+} > As^{3+}$. 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. Kwonéhoz (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 megkötődésének 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 szennyvíztisztításban 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: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. 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 vizsgálathoz használt kőzetminta szintén a sóskúti kőfejtőből származik, mely gépi fejtést követően került a laboratóriumba.



3.2. ábra. Durva mészkőből fűrt 2:1 arányú 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. Próbatétel ultrahang terjedési sebesség mérése.

Az ultrahang terjedési sebesség vizsgálatok (4.2. ábra) során a légszáraz hengeres próbatételeket 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 próbatesszt 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 próbatesszt 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 próbatesthez 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:

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

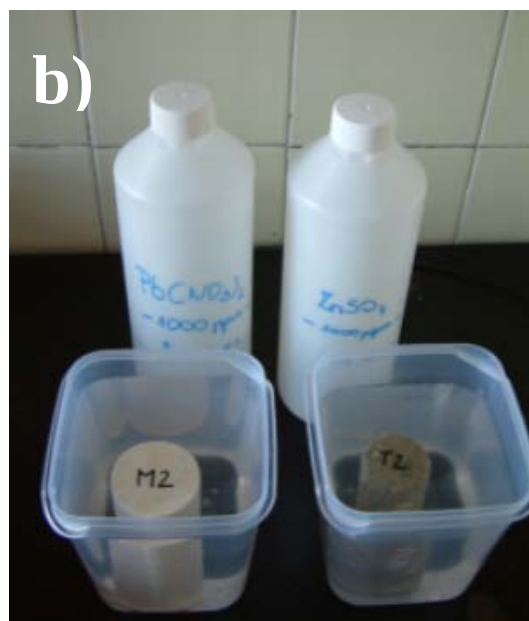
4.2. Kőzetek és nehézfém oldatok kapcsolatának laboratóriumi vizsgálata

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. A kőzetmintákat kétféle fizikai állapotban készítettem elő a további nedves kémiai, és műszeres analitikai vizsgálatokra.

Mindkét kőzetmintából (durva mészkőből és riolittufából) kisebb, mint 100 μm szemcseméretű pormintákat hoztam létre (4.5.a ábra). Az első vizsgálati fázisban a műanyag edényekbe egyenként 5 g-ot mértem be, majd felöntöttem 25 ml 1000 ppm-es (6-7,5 pH-jú) nehézfém oldattal (ólom-nitrát, cink-szulfát). 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. Ugyan ezt a munkafolyamatot megismételtem 10 g porított minták 50 ml, 1000 ppm-es, 4-5, 6,5-7,5, és 10-11-es pH-jú ólom-nitrát, illetve cink-szulfát oldatba áztatásával. Az áztatás időtartalma 72 óra volt, a nehézfém oldatok hőmérséklete pedig 20 °C. A porított durva mészkövet csak semleges és lúgos pH-jú oldatokba áztattam, savas közegbe nem, hogy elkerüljem a mészkő feloldódását. A riolittufát pedig csak savas és semleges oldatokba áztattam, lúgosban nem, a szilikát fázis oldódásának megakadályozása végett. Az áztatást követő lépések megegyeztek az előzőekben leírtakkal.

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 műszeres analitikai vizsgálatoknak (röntgen pordiffrakció, elemanalitikai) vettem alá. Ezzel a minta előkészítéssel lehetőségem nyílt arra, hogy megfigyelhessem milyenfizikai (kitettségi idő) és kémiai tényezők (a nehézfém tartalmú oldat koncentrációja, pH-ja, kőzetek ásványos összetétele) befolyásolják a vizsgált kőzetek nehézfém megkötő képességét.



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 próbateteket fúrtam gyémánt betétes fúró segítségével. Az 50 °C-on szárítószekrényben kiszáritott próbatetek kapilláris oldatfelvételes vizsgálatnak vetettem alá, a próbateteket műanyag edénybe helyeztem el állítva (4.5.b ábra). A próbatetek alsó negyedét 80 ml oldatba áztattam, és azonnal megindult a kapilláris oldat felvétel. A kezelő nehézfém tartalmú oldatok paraméterei: semleges kémhatású ($\text{pH}=6,5\text{-}7,5$), 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. Elem analízis

Az induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS) alkalmas arra, hogy meghatározzuk az előkészített oldatminták és porminták nehézfém ion tartalmát, így a vizsgálatom során alkalmazott ólom (II) és cink (II) ionokat. Az elemzés során az előkészített mintákat oldat formájában juttatjuk a műszerbe, amely a minta alkotóit elpárologtatja és

atomizálja és ionizálja, és ezzel párhuzamosan méri az ion áram tömeg/töltés szerinti szétválasztását.

4.2.3.1. A vizsgálat menete

A Bálint Analitika Mérnöki Kutató és Szolgáltató Kft-nél lehetőségem nyílt arra, hogy a semleges kémhatású nehézfém oldatokba áztatott porított kőzetmintákat és az áztatás során leszűrt, visszamaradt oldatokat elemanalitikai vizsgálatok alá vessem. Az ólom-nitrát oldatok százszoros hígítását 7500 Agilent, a cink-szulfát oldatok egyszeres hígítását pedig 4500 Agilent HP típusú berendezéssel mérték. Az ólom (II) ionok alsó kimutatási határa 0,5 µg/l, a cink (II) ionoké pedig 2,5 µg/l volt. A porított kőzetmintákat (0,5 g mintánként) királyvizes feltárásnak vetették alá, az így készített oldatok ötszázszoros hígítását 7500 Agilent típusú berendezéssel mérték. Az ólom (II) ionok alsó kimutatási határa 0,25 mg/kg, a cink (II) ionoké pedig 1,25 mg/kg volt. A vizsgálati módszereket és a hozzájuk tartozó szabványokat a 4.2. táblázatban foglaltam össze.

Minta	Vizsgálati módszer	Szabvány
Leszűrt és visszamaradt oldatok	Minta előkészítés elemek meghatározásához:	MSZ 1484-3:2006
	Elemek meghatározása:	EPA 6020A:2007
Porított kőzetminták	Minta előkészítés királyvízzel oldható fémek és félfémek meghatározásához:	MSZ EN 13657:2003 ^{NA}
	Elemek meghatározása:	EPA 6020A:2007 ^{NA}

4.2. táblázat. Au ICP-MS vizsgálatok és minta előkészítések szabványai (NA – Az adott vizsgálat a NAT által nem akkreditált tevékenység).

4.2.4. 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.

4.2.4.1. 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.

4.2.5. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

A pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope - SEM) olyan elektronoptikai eszköz, amely a vizsgált tárgy felszínének meghatározott területét irányított, vékony elektronnyalábbal végigpásztázza. Az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásából származó jeleket egy erre alkalmas detektorral érzékeli. A kapott jeleket feldolgozva, az elektronsugár mozgásával szinkronizálva képileg kijelzi. Mivel az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásaként számos, az anyag adott felületére jellemző típusú jel keletkezik, így lehetővé válik a minta különböző tulajdonságainak képszerű megjelenítése, a vizsgált anyag tulajdonságainak és a vizsgálati terület helyének pontos meghatározása. Az SEM az egyik legnagyobb nagyítási tartományt ($\sim 10X$ – néhány $100.000 X$) átfogó mikroszkópos vizsgálati módszer.

4.2.5.1. A vizsgálat menete

A vizsgálatokat egy AMRAY 1830 I/T6 típusú (EDAX PU 9800 EDS-spektrométerrel felszerelt) pásztázó elektron mikroszkóppal végeztük el, visszaszórt és szekunder elektron képeket készítettünk a minták felszínéről. A gyorsító feszültség minden esetben $20,0 \text{ kV}$ volt. Két féle mintát vizsgáltuk meg pásztázó elektronmikroszkóp segítségével. Első alkalommal visszaszórt elektronképeket készítettünk azoknak a próbatesteknek az alsó hosszmetsetének a felszínéről, amelyeket korábban kapilláris oldatfelvételnél tettünk ki (lásd 4.2.1. fejezet). Második alkalommal porított kőzetmintákat ($\sim 1\text{g}$ mintánként) helyeztünk el a tárgylemezekre. A porított kőzetmintákat előzetesen különböző pH-jú nehézfém oldatokba áztattuk 72 órán keresztül (lásd 4.2.1. fejezet).

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 sósúti 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 próbatetek mért tömeg és számított sűrűség értékei.

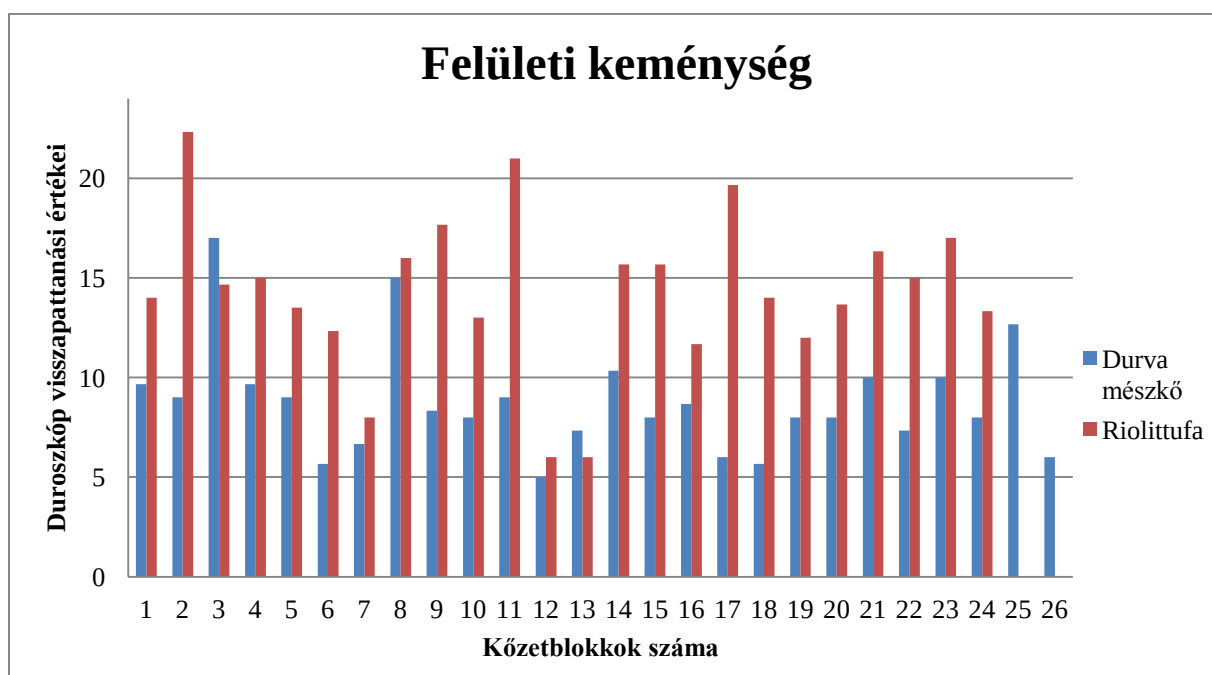
Durva mészkő					
Mintaszám	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₃ (g)	M ₄ (g)	Kőzet sűrűsége (g/cm ³)
7:	50,9166 (28 °C)	56,4563 (28 °C)	105,3559 (28 °C)	101,8678 (28 °C)	2,69
3:	51,9125 (28 °C)	59,8986 (28 °C)	110,6283 (28 °C)	105,7225 (28 °C)	2,59
20:	48,3422 (29 °C)	55,2668 (29 °C)	103,9159 (29 °C)	99,5405 (29 °C)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

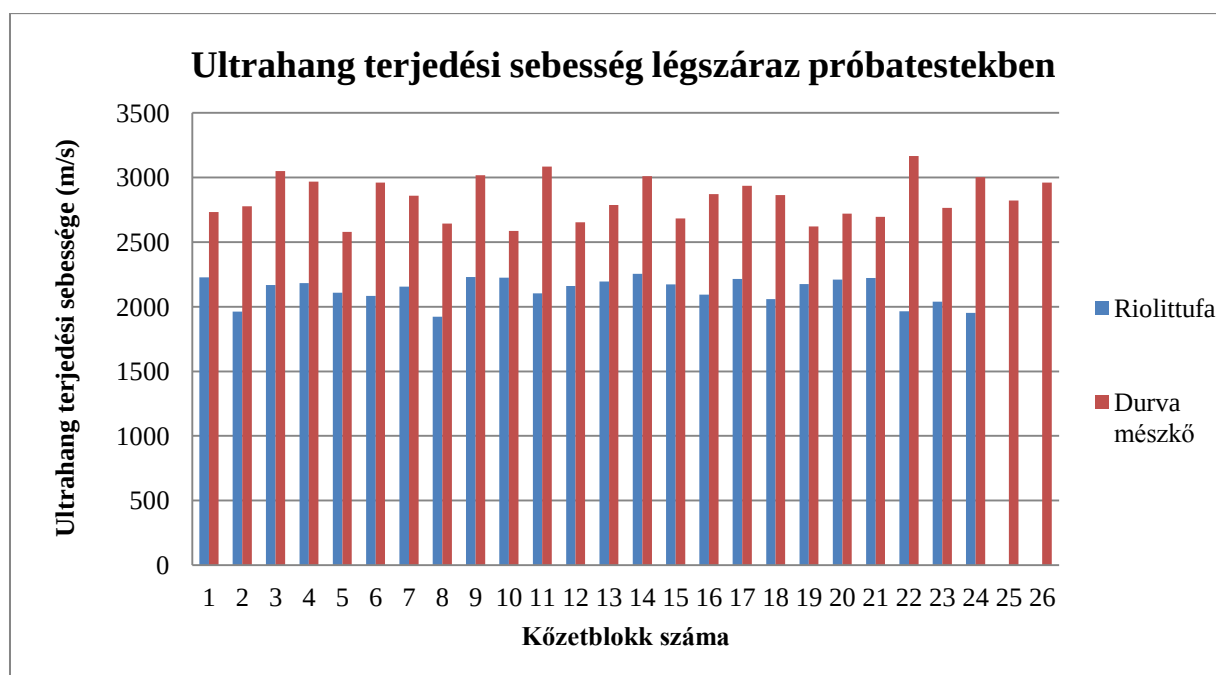
A laboratóriumi vizsgálatok alapján a durva mészkő felületi keménysége 5-17, a riolittufáé 6-22 értéktartományba esett. A mért értékeket az 5.1. diagram mutatja.



5.1. diagram. Próbatestek felületi keménységének mért értékei.

5.1.3. Ultrahang terjedési sebessége kőzetekben

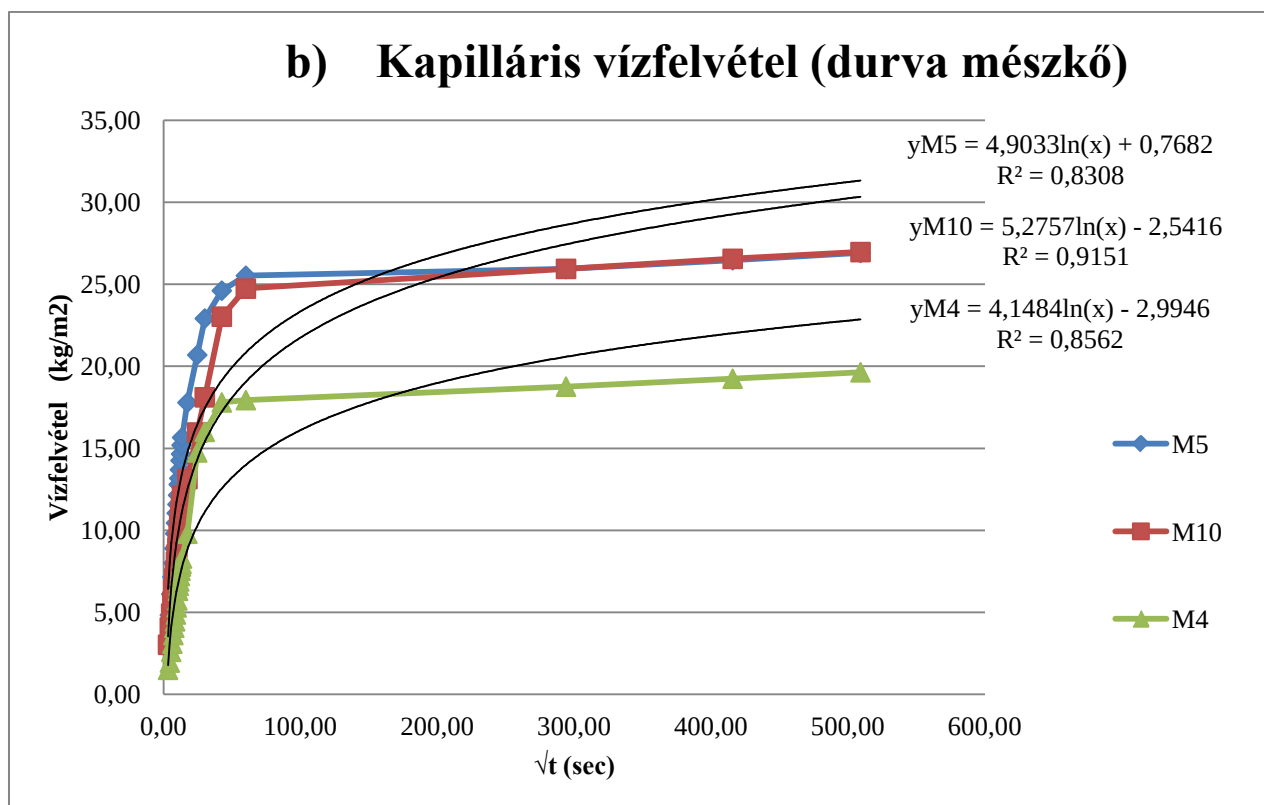
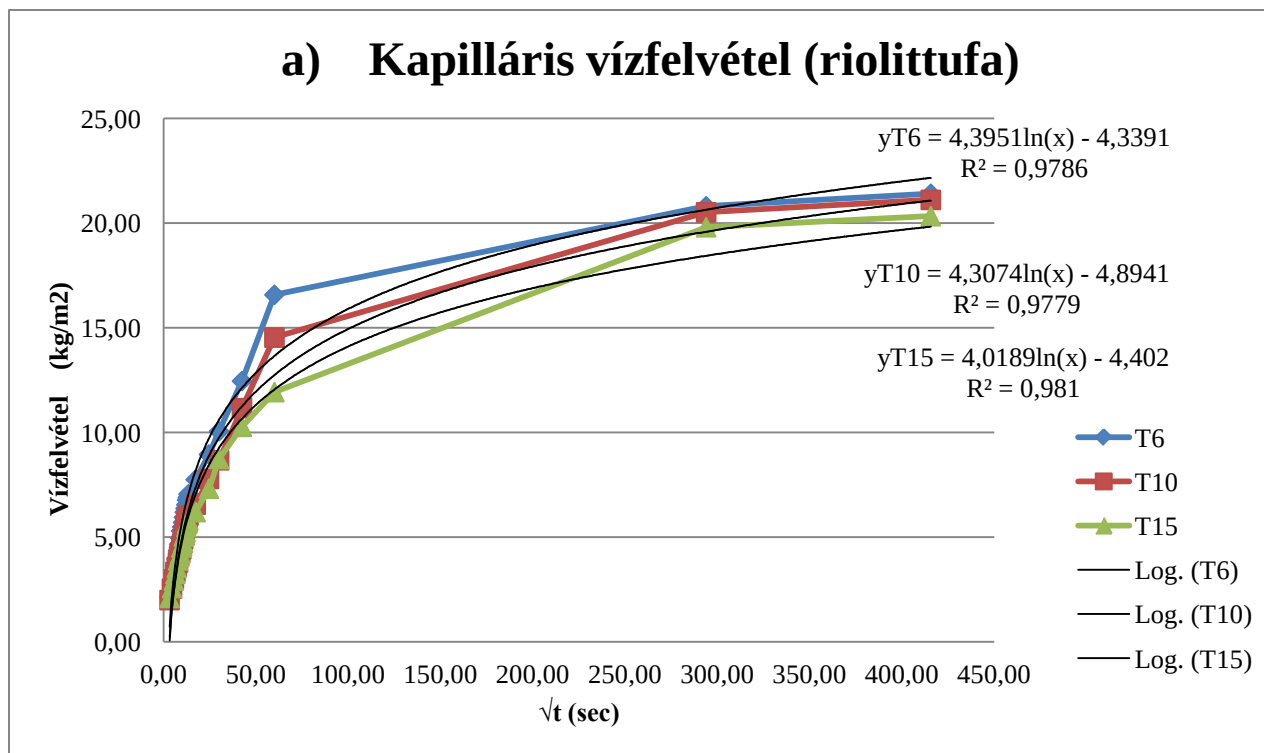
A laboratóriumi mérések alapján a durva mészkőben az ultrahang terjedési sebessége **2580 - 3165 m/s**, a riolittufában **1921 - 2255 m/s** között van. A mért értékeket az 5.2. diagram mutatja.



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 titrálós 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.

A porított kőzetminták 72 órás áztatását követő titrálós vizsgálatok szerint 1 kg porított durva mészkő semleges közegből 3094,4 mg Pb (II) iont és 1123,4 mg Zn(II) iont, lúgos közegből pedig 3125,4 mg Pb (II) iont és 1135,9 mg Zn (II) iont tudott immobilizálni a nehézfém tartalmú oldatokból (12.-13. táblázat). 1 kg porított riolittufa semleges közegből 3097,9 mg Pb (II) iont és 1122,6 mg Zn(II) iont, savas közegből pedig 3082,5 mg Pb (II) iont és 1117,9 mg Zn (II) iont tudott megkötni a nehézfém tartalmú oldatokból 72 órás áztatás során (5.11.-5.12. táblázat). A kiindulási és visszanyert oldatok nehézfém koncentrációja közötti különbség szerint a durva mészkő és a riolittufa 95-99 %-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	
Nehézfémek:	Pb^{2+}		Pb^{2+}	
pH	6,5-7,5	10-11	6,5-7,5	4-5
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	1000	1000	1000	1000
Kiindulás oldat nehézfém koncentrációja (mg/l oldat):	625,5	625,5	625,5	625,5
Mérőoldat átlagos fogyása (ml/10 ml visszamaradt oldat):	6,5	0,4	5,9	9,0
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	6,5	0,4	5,9	9,0
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	3094,9	3125,4	3097,9	3082,5

5.11.táblázat. Az ólom (II) ion titrimetriás vizsgálatok során mért értékek és számított eredmények, 72 órás tesztelés.

	Durva mészkő		Riolittufa	
Nehézfém:	Zn^{2+}		Zn^{2+}	
pH	6,5-7,5	10-11	6,5-7,5	4-5
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	1000	1000	1000	1000
Kiindulás oldat nehézfém koncentrációja (mg/l oldat):	227,5	227,5	227,5	227,5
Mérőoldat átlagos fogyása (ml/10 ml visszamaradt oldat):	3,6	0,4	3,8	5,0
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	2,8	0,3	3,0	3,9
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	1123,4	1135,9	1122,6	1117,9

5.12.táblázat. Az cink (II) ion titrimetriás vizsgálatok során mért értékek és számított eredmények, 72 órás tesztelés.

A nedves kémiai vizsgálatok során úgy tapasztaltam, hogy az áztatás időtartama nem befolyásolta a kőzetminták nehézfém megkötő képességét (5.9-5.12. táblázatok). Úgy tűnik, hogy mind a két kőzetminta közel azonos mennyiségű fém iont (legyen szó ólom (II) vagy cink (II) ionokról) tudott megkötni a semleges kémhatású oldatokból, függetlenül az áztatás

időtartamától. Ellenben, ha megnézzük a pontos értékeket, észrevehető, hogy egy meglehetősen kismértékű különbség van a kőzetminták nehézfém megkötő képessége között. A durva mészkő valamivel több ólom (II) iont volt képes megkötni, mint cink (II) iont. Ez a riolittufánál éppen ellentétesen jelent meg. (Véleményem szerint ahhoz, hogy a két kőzetmintánál kapott értékek egy-egy fém esetében ennyire közel kerültek egymáshoz, a kelatometriás vizsgálat jelentős hibafaktora is nagy mértékben hozzájárult.) Az oldatok pH-ja csak kis mértékben ugyan, de befolyásolta a kőzetek általi nehézfém immobilizációt. Lúgos kémhatású nehézfém oldatokból többet tudott a durva mészkő megkötni, mint a semleges nehézfém oldatokból (5.11-5.12. táblázatok). A riolittufa pedig inkább semleges kémhatású oldatokból tudott több nehézfémet immobilizálni, mint savas kémhatású oldatokból (5.11-5.12. táblázatok).

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 5.13. és 5.14. táblázatban láthatóak.

	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfém:	Pb^{2+}	Pb^{2+}
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

5.13. 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

5.14.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 jóval 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 98-99 %-ban volt képes csökkenteni mind az ólom (II), mind a cink (II) ionok tartalmát a vizsgált oldatoknak. (Szem előtt kell tartani, hogy ez a mérés jelentős hibafaktoriall terhelte!)

5.2.2. Elemanalítika

A porított kőzetminták és a szűrt, visszamaradt oldatok elemanalitikai vizsgálatai során úgy találtam, hogy a riolittufa a durva mészkőhöz képest kissé több cink (II) iont tudott immobilizálni, mint az ólom (II) iont, azonban a durva mészkőnél ez pont fordítva történt (5.15-5.16. táblázat). A 24 órás semleges kémhatású nehézfém tartalmú oldatokba áztatott, porított kőzetminták elemanalitikai vizsgálata során tapasztalt tendenciák közel megegyeznek a titrimetriás vizsgálatok során megállapítottakkal, de a titrimetriás vizsgálatoknál a számolt értékek nagyon közel voltak egymáshoz mindkét fémre vonatkozóan. Ez vélhetően a titrimetriás vizsgálat pontatlanságából fakad, ennek ellenére kis különbséget ki lehetett mutatni a minták között. Ezt a különbséget az elemanalitikai vizsgálatok sokkal inkább kihangsúlyozzák. A kiindulási, és visszanyert oldatok nehézfém koncentrációja közötti

különbség szerint, a durva mészkő és a riolittufa 80-99,9 %-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 10% hibával terhelt!)

	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfémek:	Pb²⁺	Pb²⁺
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	644,8	644,8
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	0,178	5,64
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	2600	1890

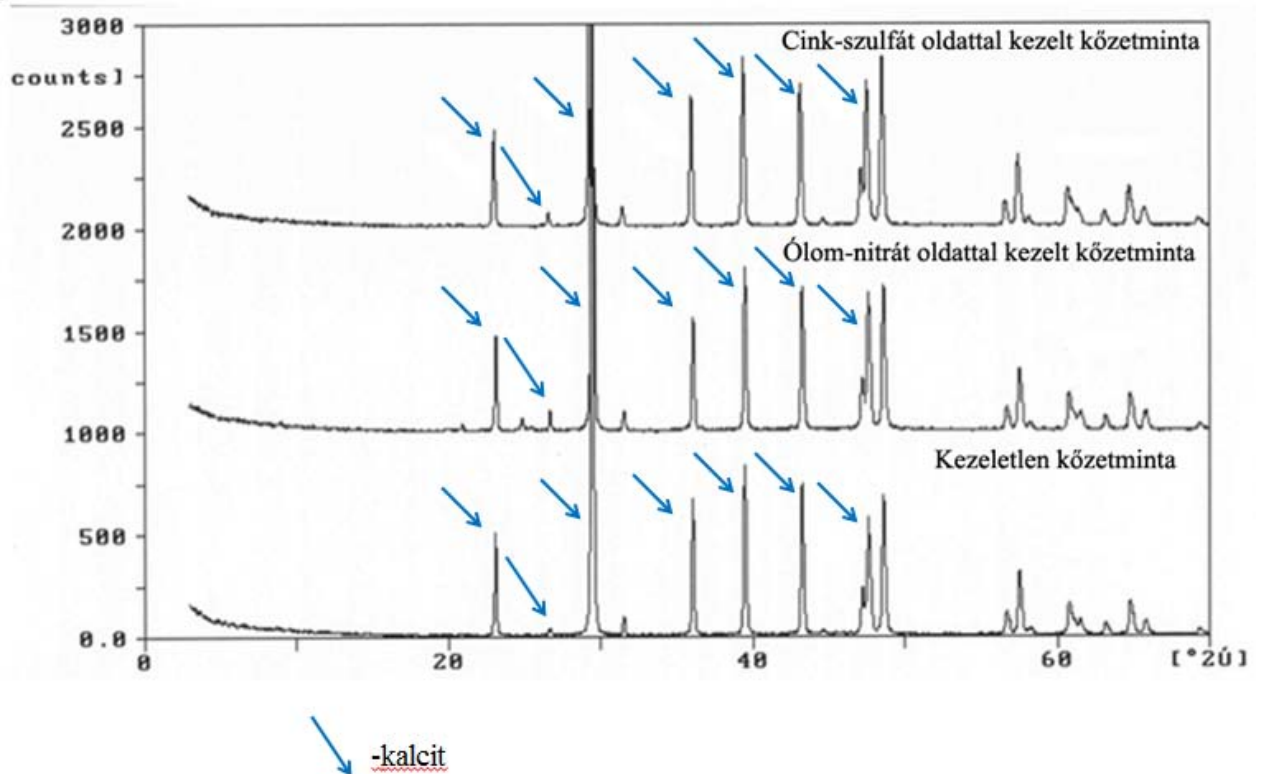
5.15.táblázat. Ólom (II) tartalmú oldatba áztatott porított kőzetminták és a visszanyert oldatok ICP-MS vizsgálatok során mért értékei.

	Durva mészkő	Riolittufa
Nehézfém:	Zn²⁺	Zn²⁺
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/l oldat):	211,9	211,9
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/l):	5,92*10 ⁻³	38,84
Kőzet által megköthető nehézfém mennyisége (mg/kg):	482	1010

5.16.táblázat. Cink (II) tartalmú oldatba áztatott porított kőzetminták és a visszanyert oldatok ICP-MS vizsgálatok során mért értékei.

5.2.3. 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).

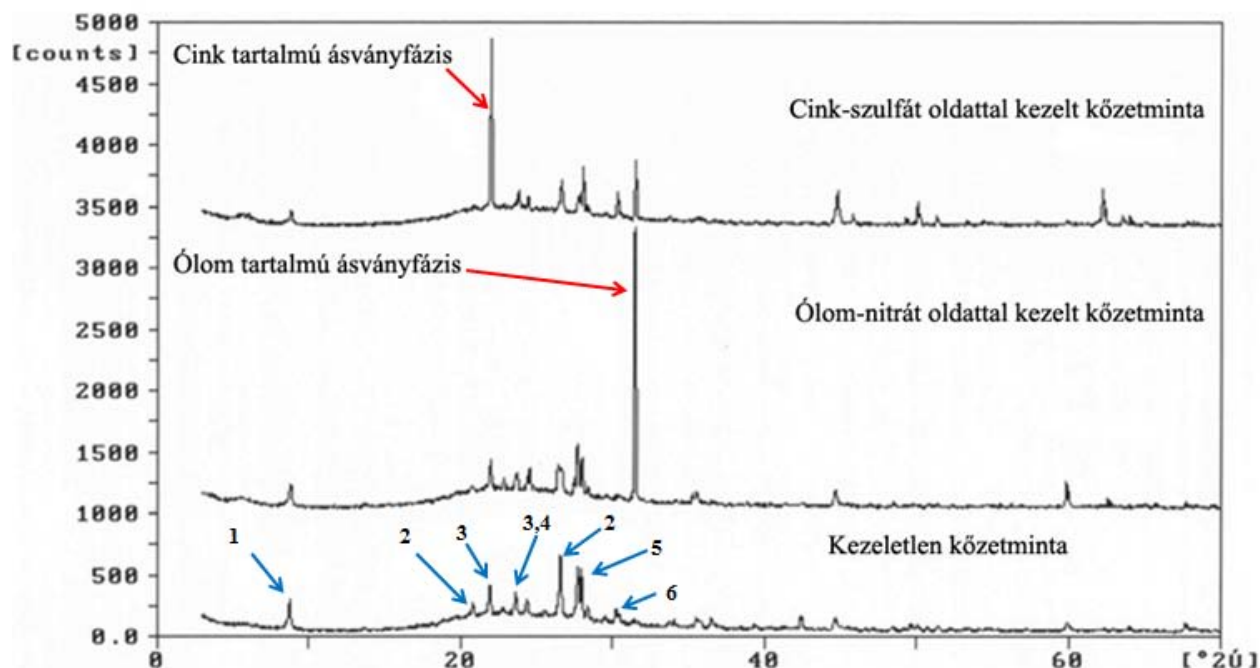


5.1.ábra. Cink-szulfát és ólom-nitrát oldatba áztatott porított durva mészkő diffraktogramja, valamint nehézfém oldatokba nem áztatott (szűz) porított durva mészkő diffraktogramja. Kék nyíl jelzi a kalcit ásványfázisok intenzitás csúcsát.

A porított (nehézfém oldatokba nem áztatott) riolittufában nagy valószínűséggel az alábbi fázisok különíthetők el (6.2. 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.



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 immobilizálja az oldatokból.

5.2.4. Pásztázó elektronmikroszkóp

5.2.4.1. Oldatokkal kezelt próbatestek vizsgálata

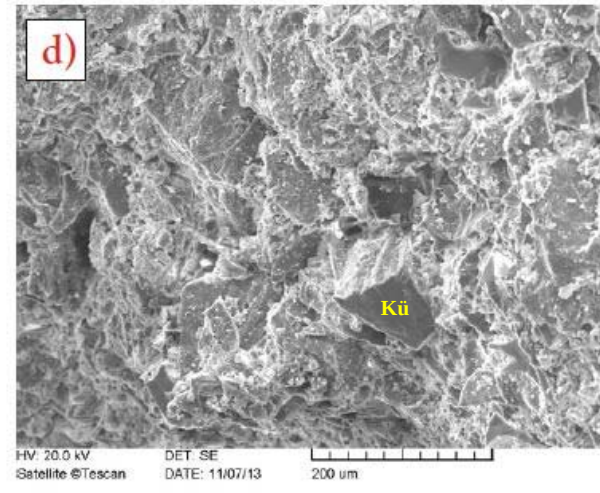
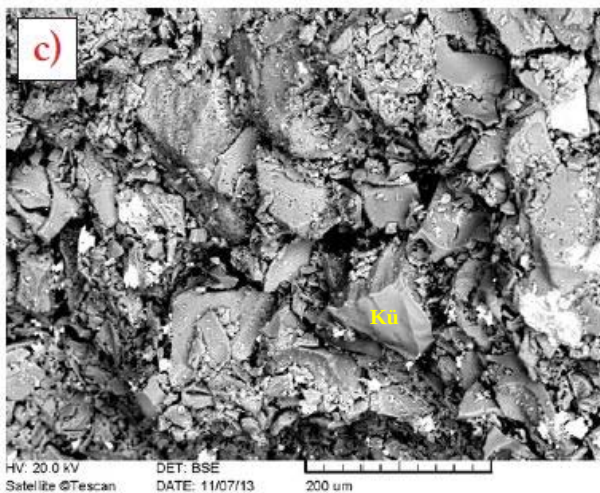
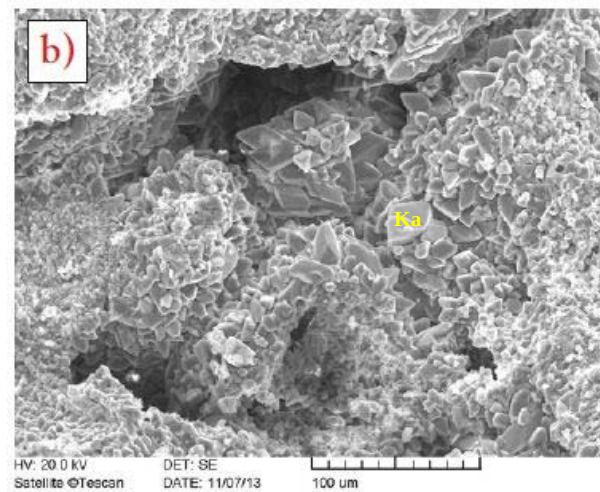
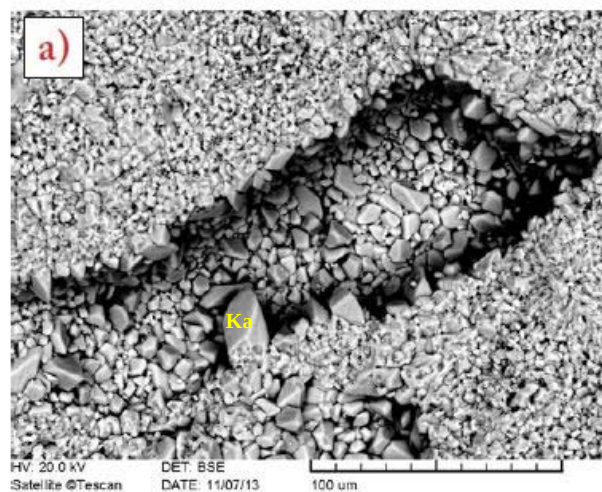
A nehézfém oldatokkal kezelt próbatestek alsó hosszmeteszetiéből vett minták felszínét pásztázva azt tapasztaltuk, hogy mind a két kőzetminta ásványos fázisain kémiai kicsapódás révén immobilizálódtak a nehézfémek a kezelő oldatokból. Durva mészkőben az apró (pár μm -es) kalcit, riolittufában a kisméretű (pár μm -es) kőzetüveg felületén lehetett megfigyelni a nehézfém tartalmú ásványfázisokat (5.4-5.5. ábrásor), valamint elszórtan a kőzetalkotó kristályok pórusaiban is. A finomszemcsés nehézfém tartalmú kristályok elszórtan, nagyobb kristály kumulátumokat létrehozva figyelhetőek meg a durva mészkő és riolittufa ásványainak

felületén (5.4-5.5. ábrásor), ám a riolittufában egy-egy helyen nagyméretű, fennőtt, ólom tartalmú kristályokat is láthatóak a visszaszórt és szekunder elektron képeken (5.4.c-d ábrák) egyaránt. A riolittufa kőzetüveg felszínén megfigyelhető volt mind az ólom, mind a cink tartalmú kristályok, ám a durva mészkő kalcitjainak felületén csak az ólom tartalmú kristályok csapódtak ki. Sajnos, a berendezés állapota miatt, nem volt lehetőségünk arra, hogy az ólom vagy a cink tartalmú ásványfázisokat pontosan meghatározzuk, de annyit biztosan megtudtunk állapítani, hogy új, ólom és cink tartalmú ásványfázisok azonosíthatóak az oldatokkal előkezelt kőzetmintákban (megjelenésük alapján véleményem szerint ezek ólom és cink tartalmú só kristályok, nitrátok és szulfátok). A riolittufa próbatestek felszínétől a belső zóna felé haladva úgy tapasztaltam, hogy az ólom tartalmú ásványok inkább a próbatest felszínéhez közeli (kb. 400 μm -es széles) zónában kristályosodtak ki. A próbatest belseje felé egyre ritkulnak a kristály kumulátumok (5.6.a és b ábra).

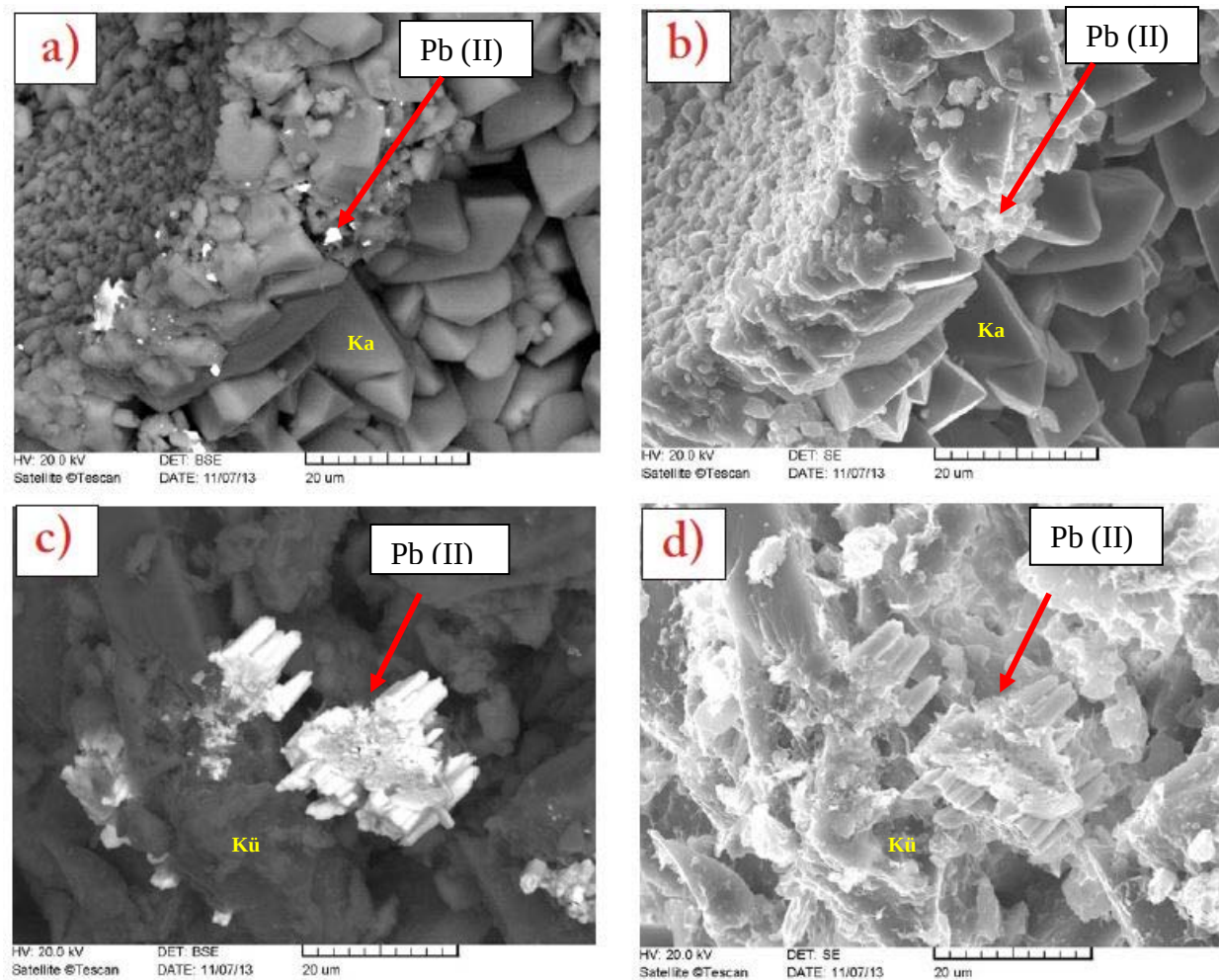
Az egyszerűség kedvéért megfigyeléseimet egy összefoglaló táblázatban is rögzítettem.

Próbatestek				
Durva mészkő			Riolittufa	
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Relatív kristály mennyiség	Riolittufában megjelenő ólom tartalmú kristályokhoz képest kevés.	-	Gazdagon, nagy mennyiségben	Nagyon kevés.
Jellemzők	Elszórtnan nagyobb kristály kumulátumok, melyek finom szemcsés kristályokból épülnek fel. Kalcitok felületén találhatóak meg.	Nem figyeltem meg cink tartalmú kristályokat a mintában.	Elszórtnan nagyobb kristály kumulátumok, melyek finom szemcsés kristályokból épülnek fel. Helyenként fennőtt kristályokat is meg lehet figyelni. Kőzetüveg szemcsék felületén találhatóak meg.	Nagyon ritkásan kisebb kristály kumulátumok formájában jelentek meg a cink tartalmú amorf megjelenésű kristályok.
Ábrák	5.4.a, b;	-	5.4.c, d; 5.6.a, b	5.5.a, b

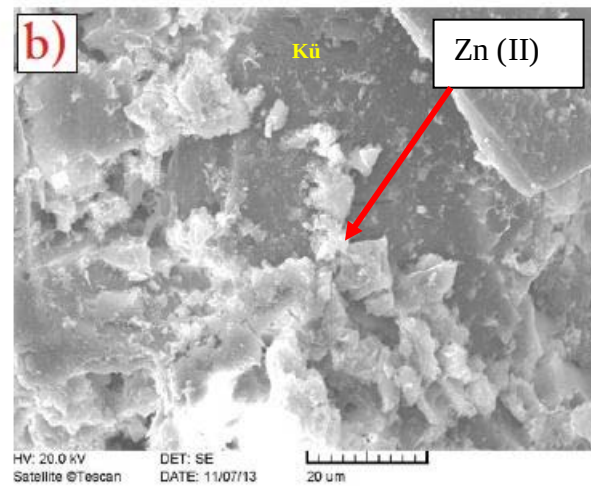
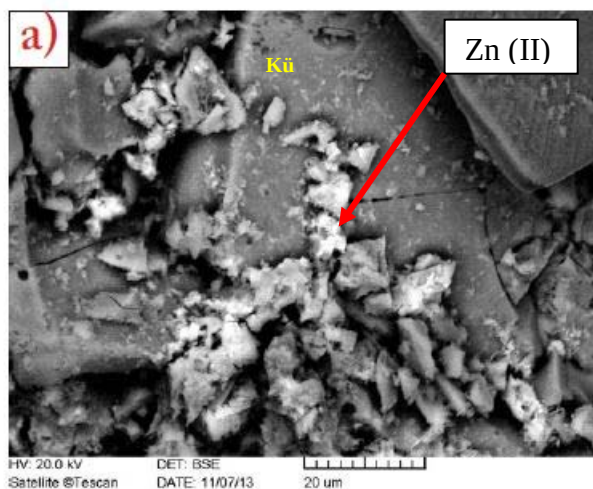
5.17.táblázat. Durva mészkő és riolittufa próbatestek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatainak rövid szöveges jellemzése.



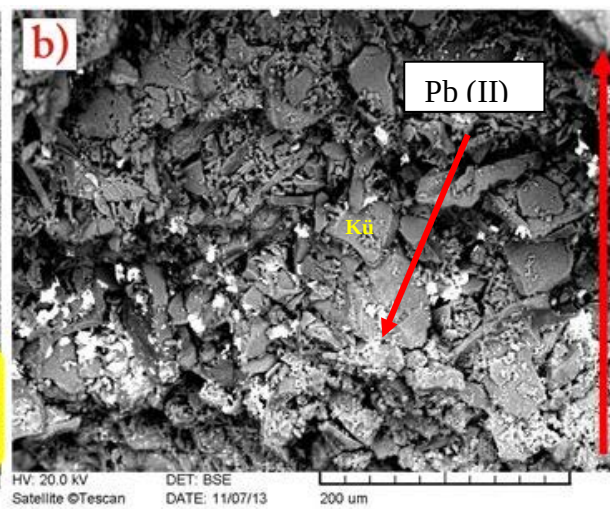
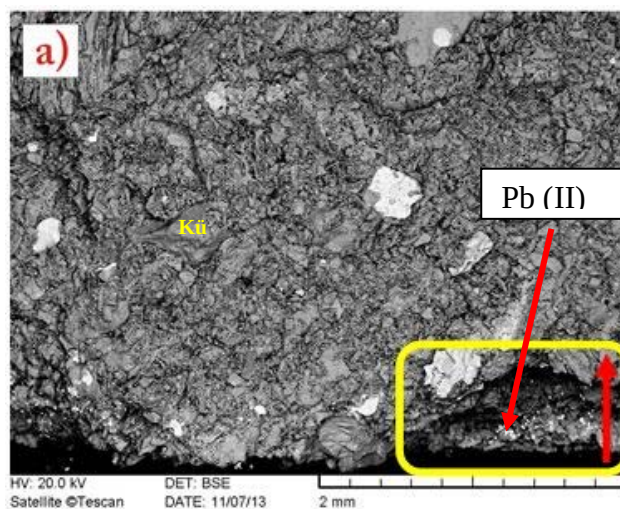
5.3. ábra. Durva mészkőről és riolittufáról készített visszaszórt és szekunder elektronképek pásztázó elektronmikroszkóp segítségével: a) durva mészkő szövetéről készült visszaszórt elektronkép; b) durva mészkő szövetéről készült szekunder elektronkép; c) riolittufa szövetéről készült visszaszórt elektronkép; d) riolittufa szövetéről készült szekunder elektronkép. (Jelzések: Ka-kalcit, Kü-kőzetüveg.)



5.4. ábra. Durva mészkőről és riolittufáról készített visszashórt és szekunder elektronképek pásztázó elektronmikroszkóp segítségével: a) ólom tartalmú kristályok kalcitok felületén a durva mészkőben - visszashórt elektronkép; b) ólom tartalmú kristályok kalcitok felületén a durva mészkőben - szekunder elektronkép; c) ólom tartalmú kristályok (kb. 10-20 µm) kőzetüveg felületén riolittufában - visszashórt elektronkép; d) ólom tartalmú kristályok (kb. 10-20 µm) kőzetüveg felületén riolittufában - szekunder elektronkép. (Jelzések: Ka-kalcit, Kü-kőzetüveg.)



5.5. ábra. Riolittufáról készített visszaszórt és szekunder elektronképek pásztázó elektronmikroszkóp segítségével: a) cink tartalmú kristályok közetűveg felületén riolittufában - visszaszórt elektronkép; b) cink tartalmú kristályok közetűveg felületén riolittufában - szekunder elektronkép. (Jelzés: Kü-közetűveg.)



5.6. ábra. Riolittufa próbatest alsó hosszmetztetéről készített visszaszórt elektronképek: a) ólom tartalmú kristályok csak a próbatest alsó zónájában (sárga keret) figyelhetőek meg - visszaszórt elektronkép; b) ólom tartalmú kristályok mennyisége csökken a próbatest belseje felé (piros nyíl mutat a próbatest felszínétől a belső zóna felé) haladva - visszaszórt elektronkép. (Jelzés: Kü-közetűveg.)

5.2.4.2. Oldatokkal kezelt porított kőzetminták vizsgálata

A pásztázó elektronmikroszkópos megfigyeléseim szerint, a durva mészkőben jóval több ólom tartalmú kristályokat tudtam megfigyelni (5.7-5.8. ábrák), mint a riolittufában (5.9, 5.10. ábrák). A vizsgált porított kőzetminták cink tartalmú ásványainak relatív mennyiségét nem tudtam meghatározni, mert a riolittufában nem tudtam megfigyelni cink tartalmú ásványfázisokat mintavételi okok miatt. Durva mészkőben az ólom tartalmú kristályok hintetten (5.7.a, b ábrák), finomszemcsésen ($< 1\mu\text{m}$), és elszórtan kisebb-nagyobb ($5\text{-}25\ \mu\text{m}$) kristály kumulátumok (5.7.c, d; 5.8. ábrák) formájában jelentek meg. Ez utóbbi a riolittufában megtalálható ólom tartalmú kristályokra is igaz (5.9, 5.10. ábrák). A ritkán előforduló cink tartalmú kristályok főképp nagyobb ($5\text{-}10\ \mu\text{m}$) kristály kumulátumokként jelentek meg a durva mészkőben. Riolittufában sajnos nem figyeltem meg cink tartalmú kristályokat. Az ólom, és cink tartalmú ásványok durva mészkőben a kalcitok felületén (5.7, 5.8. ábrák), míg riolittufában leginkább a közetüveg-szemcsék felületén kristályosodtak ki (5.9, 5.10. ábrák). Esetenként megfigyelhetők voltak a horzsakő felületén, a közetalkotó kristályok közötti pórusokban (5.9.c, d ábrák), illetve biotit lamellája között is az ólom tartalmú kristály kumulátumok (5.10.c, d ábrák).

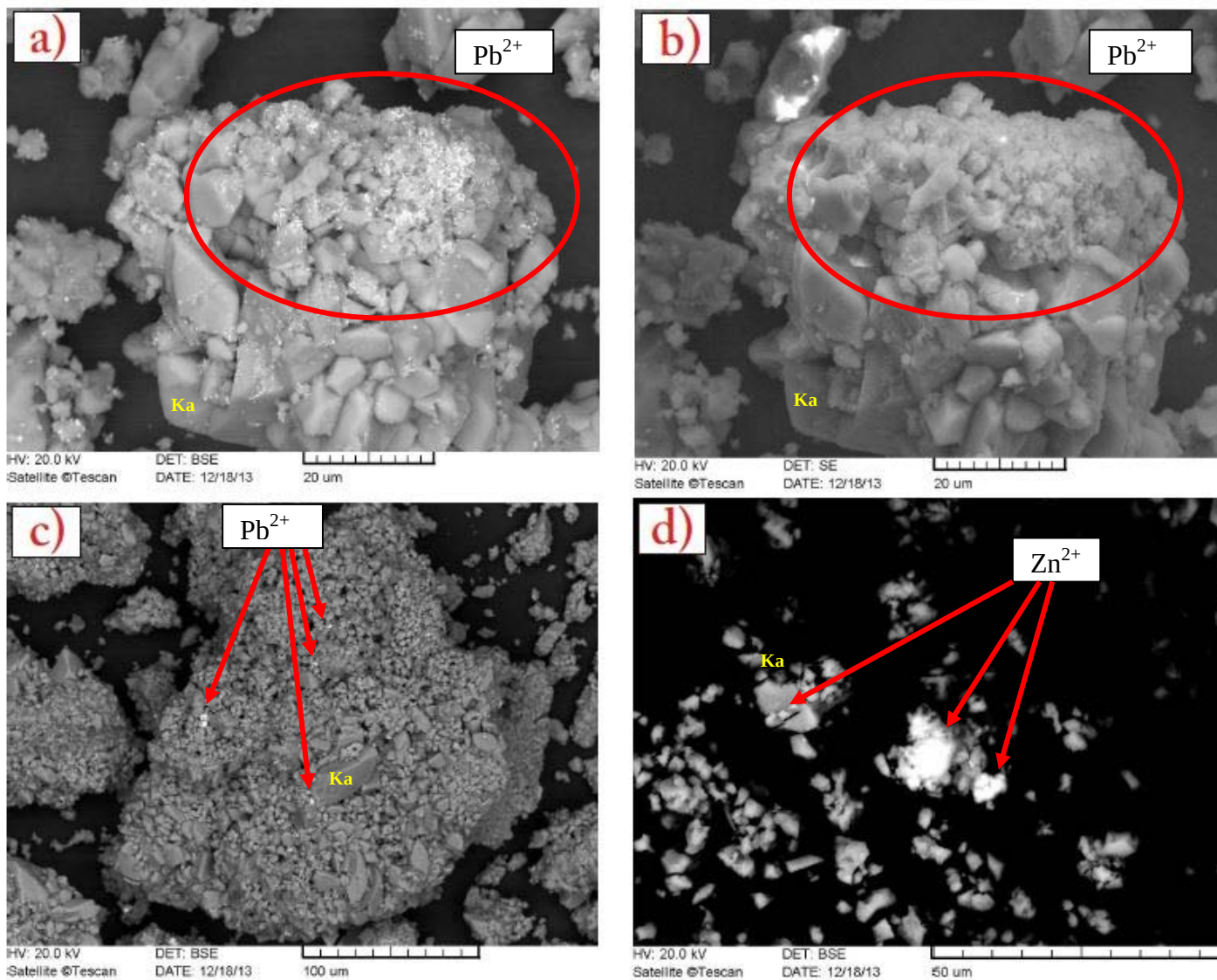
A porított kőzetminták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatának tapasztalatait az átláthatóság kedvéért az alábbi táblázatokban foglaltam össze.

Durva mészkő				
Semleges			Lúgos	
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Relatív kristály mennyiség	Gazdagon, nagy mennyiségben.	Nagyon kevés.	Gazdagon, nagy mennyiségben.	Nagyon kevés.
Jellemzők	Hintetten, finom szemcsés kristályok. Kalcit kristályok felületén helyezkednek el.	Elszórta nagyobb méretű kristály kumulátumok, melyek apró finomszemcsés kristályokból épülnek fel. Kalcit kristályok felületén helyezkednek el.	Elszórta, apró kristály kumulátumok, melyek finom szemcsés kristályokból épülnek fel. Kalcit kristályok felületén helyezkednek el.	Elszórta nagyobb méretű kristály kumulátumok, melyek apró finomszemcsés kristályokból épülnek fel. Kalcit kristályok felületén helyezkednek el.
Ábrák	6.7.a, b, c	6.7.d	6.8.a, b	6.8.c, d

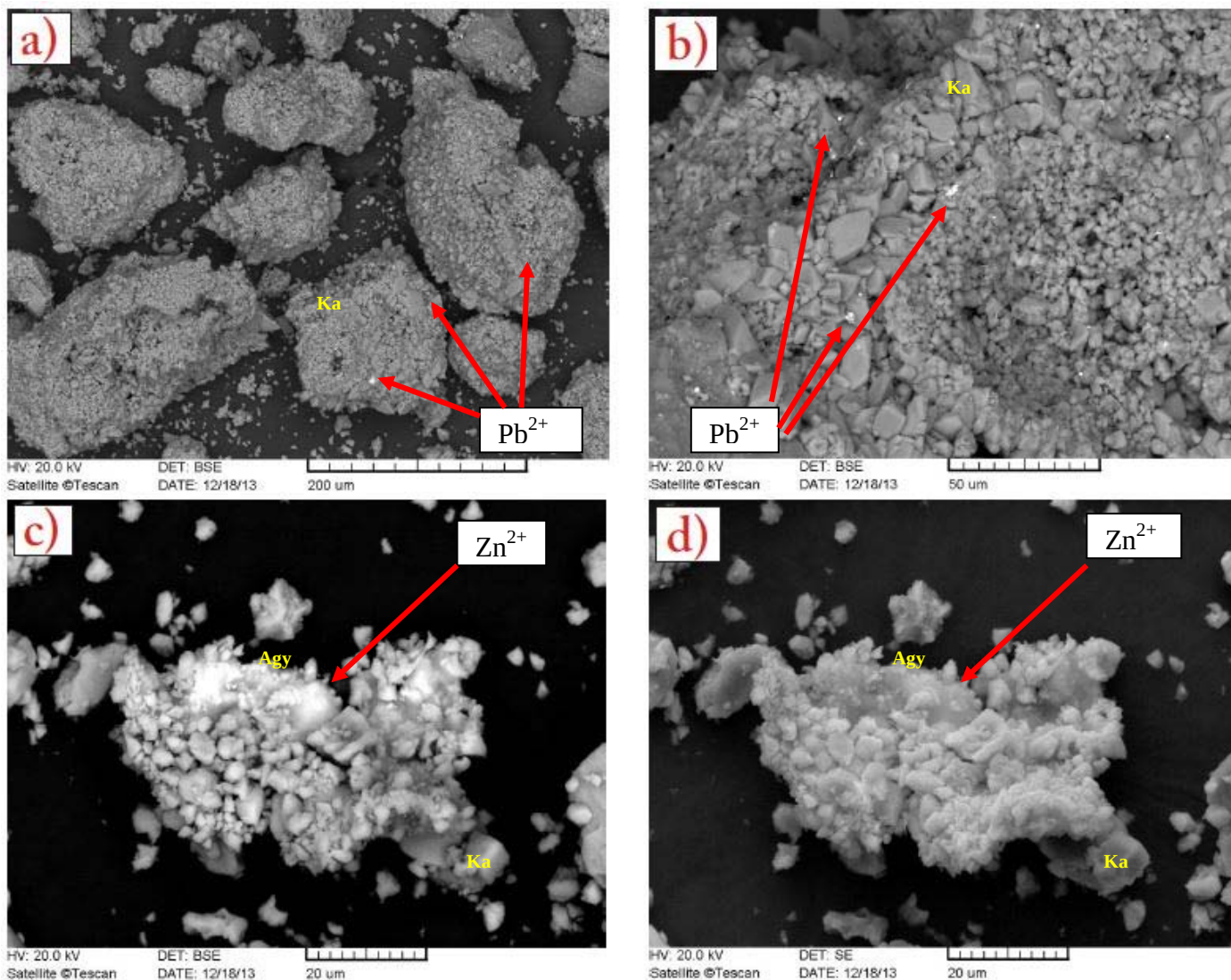
5.18.táblázat. Porított durva mészkő pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat tapasztalatainak rövid szöveges jellemzése.

Riolittufa				
Semleges			Savas	
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Relatív kristály mennyiség	Nagyon kevés.	-	Nagyon kevés.	-
Jellemzők	Elszórta nagyobb kristály kumulátumok, melyek finom szemcsés kristályokból épülnek fel. Nem csak kristályok felületén találhatóak meg, hanem a közet és a horzsakő pórusaiban, biotit lamellái között.	Nem figyeltem meg cink tartalmú kristályokat a mintában.	Elszórta apró kristály kumulátumok. Közetüveg felszínén figyelhetőek meg.	Nem figyeltem meg cink tartalmú kristályokat a mintában.
Ábrák	6.9.a, b, c, d	-	6.10.a, b, c, d	-

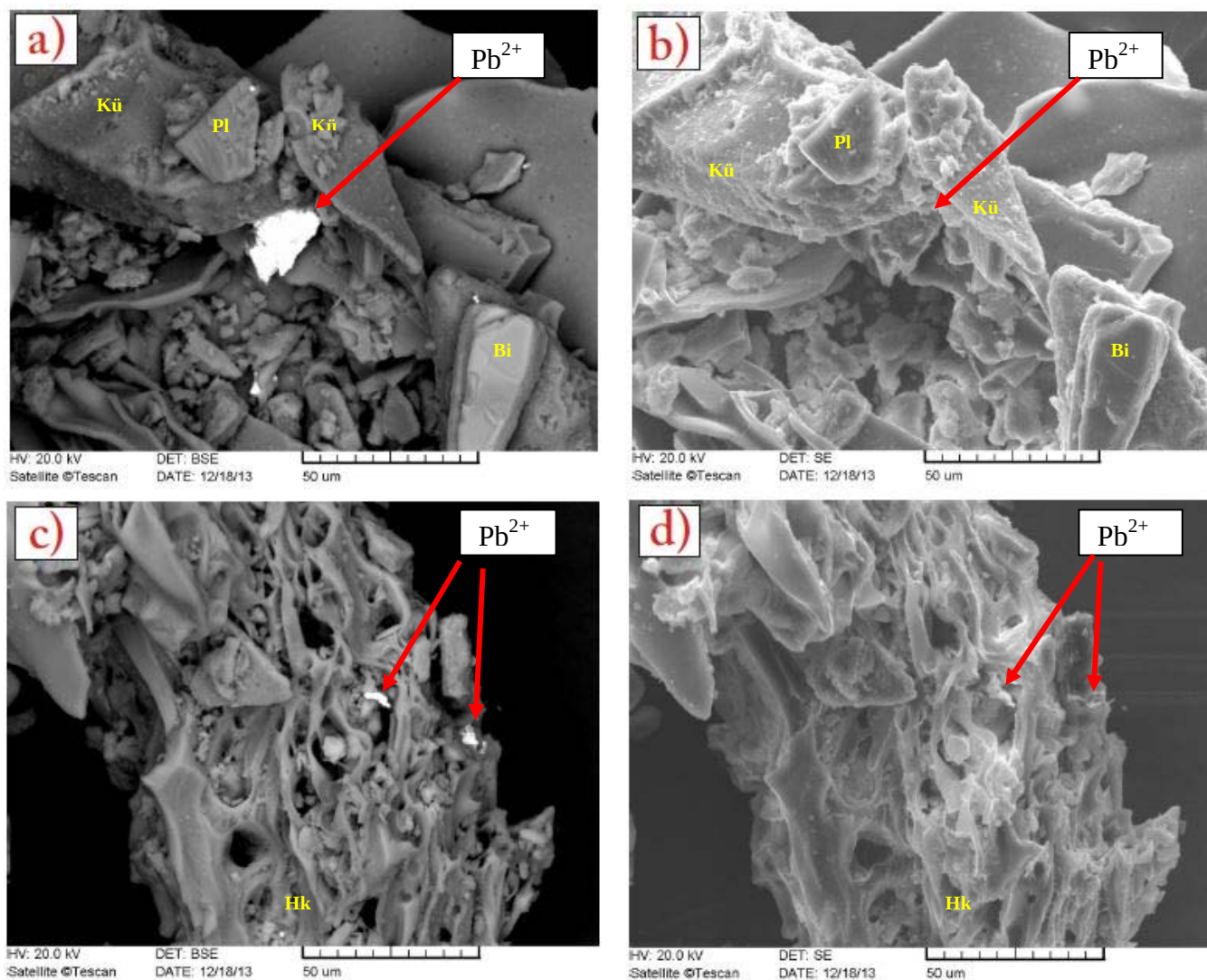
5.19.táblázat. Porított riolittufa pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat tapasztalatainak rövid szöveges jellemzése.



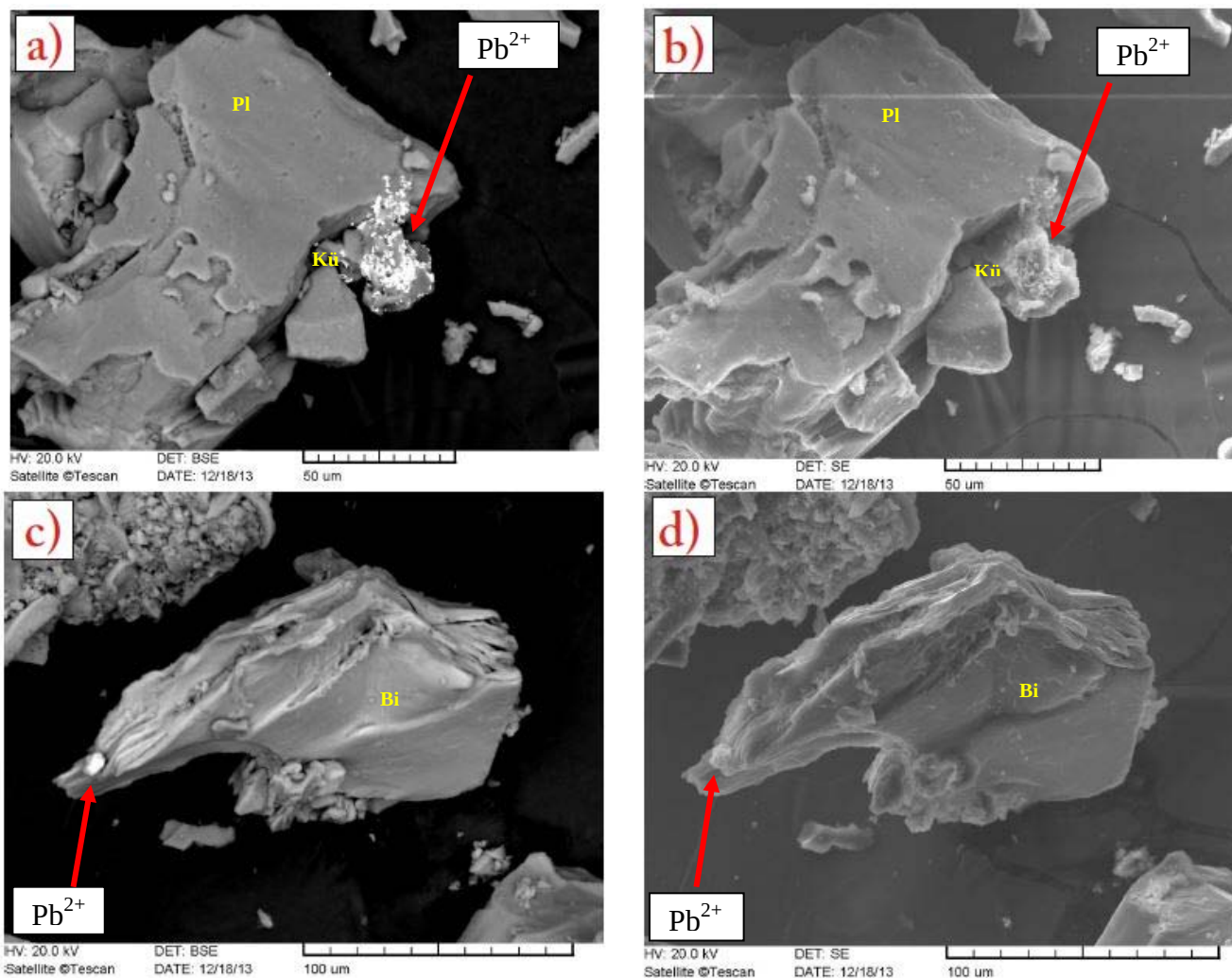
5.7. ábra. Semleges kémhatású, 1000 ppm-es ólom-nitrát és cink-szulfát oldatba áztatott porított durva mészkőről készített visszaszórt és szekunder elektronképek: a) hintetten ólom tartalmú kristályok figyelhetők meg a kalcit kristályok felületén - visszaszórt elektronkép; b) hintetten ólom tartalmú kristályok figyelhetők meg a kalcit kristályok felületén - szekunder elektronkép; c) hintetten ólom tartalmú kristályok figyelhetők meg a kalcit kristályok felületén a durva mészkő szemcsékben - visszaszórt elektronkép; d) elszórtan cink tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a kalcit kristályok felületén - visszaszórt elektronkép. (Jelzés: Ka-kalcit.)



5.8. ábra. Lúgos kémhatású, 1000 ppm-es ólom-nitrát és cink-szulfát oldatba áztatott porított durva mészkőről készített visszaszórt és szekunder elektronképek: a) hintetten ólom tartalmú kristályok figyelhetőek meg a kalcit kristályok felületén a durva mészkő szemcsékben - visszaszórt elektronkép; b) hintetten ólom tartalmú kristályok figyelhetőek meg a kalcit kristályok felületén - visszaszórt elektronkép; c) elszórtan cink tartalmú kristály kumulátumok figyelhetőek meg a kalcit kristályok felületén - visszaszórt elektronkép; d) elszórtan cink tartalmú kristály kumulátumok figyelhetőek meg a kalcit kristályok felületén - szekunder elektronkép. (Jelzés: Ka-kalcit, Agy-agyag, szilikát fázis.)



5.9. ábra. Semleges kémhatású, 1000 ppm-es ólom-nitrát oldatba áztatott porított riolittufáról készített visszaszórt és szekunder elektronképek: a) elszórtan ólom tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a közetüveg kristályok felületén - visszaszórt elektronkép; b) elszórtan ólom tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a közetüveg kristályok felületén - szekunder elektronkép; c) elszórtan ólom tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a horzsakő közetüveg kristályának felületén - visszaszórt elektronkép; d) elszórtan ólom tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a horzsakő közetüveg kristályának felületén - szekunder elektronkép. (Jelzések: Kű-közetüveg, Pl-plagioklász, Bi—biotit, Hk-horzsakő.)



5.10. ábra. Savas kémhatású, 1000 ppm-es ólom-nitrát oldatba áztatott porított riolittufáról készített viaszszórt és szekunder elektronképek: a) nagyon dúsan ólom tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a közetüveg kristályok felületén, plagioklász kristályon viszont nem - viaszszórt elektronkép; b) nagyon dúsan ólom tartalmú kristály kumulátumok figyelhetők meg a közetüveg kristályok felületén, plagioklász kristályon viszont nem - szekunder elektronkép; c) nagy méretű (kb. 10 μm -es) ólom tartalmú kristály kumulátum figyelhetők meg a biotit kristály lamellái között - viaszszórt elektronkép; d) nagy méretű (kb. 10 μm -es) ólom tartalmú kristály kumulátum figyelhetők meg a biotit kristály lamellái között - szekunder elektronkép. (Jelzések: Kü-közetüveg, Pl-plagioklász, Bi-biotit.)

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 megjelenés 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 sósúti 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.

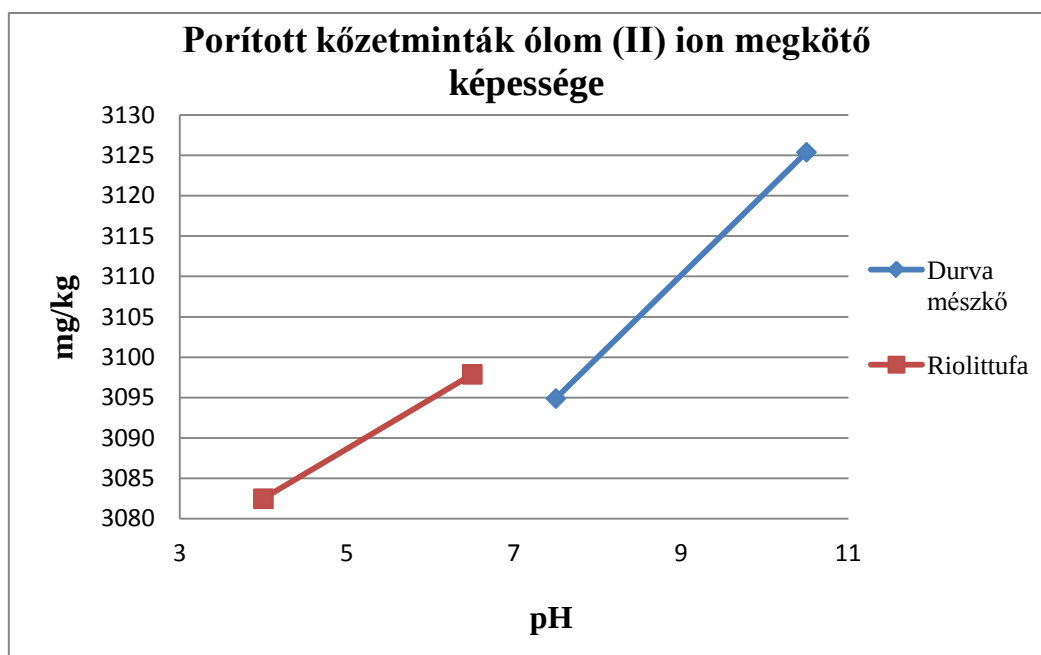
6.2. Kelatometriás vizsgálatok eredményeinek értelmezése

6.2.1. Nehézfém oldatokba áztatott porított kőzetminták vizsgálata

A titrimetriás vizsgálatok tapasztalati szerint az áztatás időtartama jelentősen nem befolyásolja a kőzetminták nehézfém megkötő képességét. Ezek szerint a nehézfémek immobilizálása kb. 24 órán belül végbe megy.

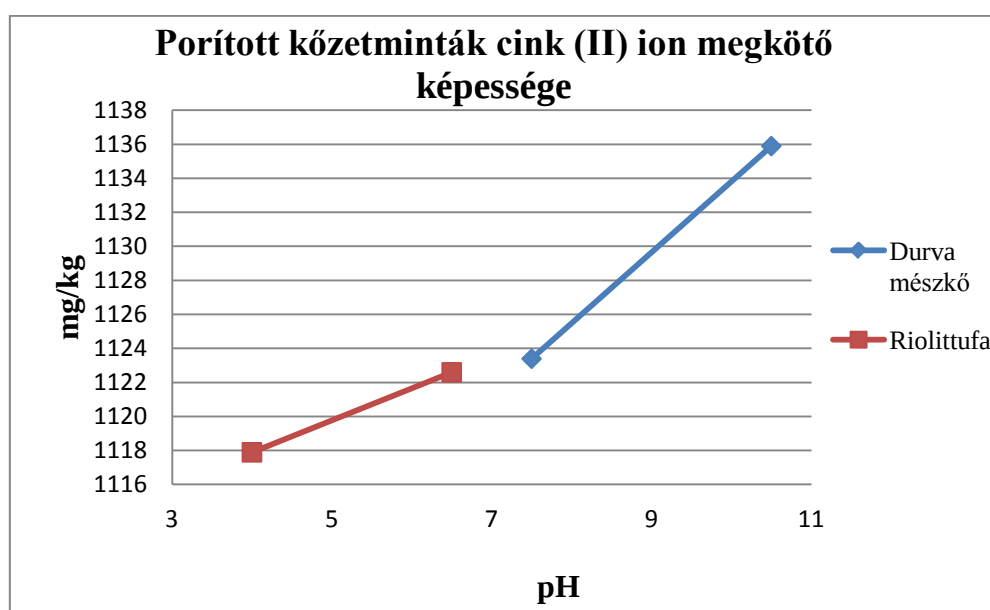
A semleges kémhatású oldatokba áztatott porított minták titrálásánál úgy találtam, hogy kis különbséget lehet észrevenni a vizsgált kőzetminták nehézfém megkötő képessége között. A porított durva mészkő több ólom (II) iont tudott megkötni, mint cink (II) iont, szemben a riolittufával. Véleményem szerint ez a jelenség a vizsgált kőzetminták ásványos összetételének különbségével magyarázható. Az ólom (II) ionok sokkal inkább immobilizálhatók a durva mészkő kalcit kristályai által, mint a riolittufa ásványfázisaival, ez alatt a riolittufában, nagy mennyiségben jelen lévő szabad ligandumokkal rendelkező kőzetüveg szemcséket értem. A cink (II) ionok sokkal nagyobb mennyiségben kötődhetnek meg a riolittufa kőzetüveg szemcséin, mint a kalcitokon.

Különböző pH-jú nehézfém oldatok használata során úgy találtam, hogy a savas kémhatású nehézfém oldatokból a riolittufa sokkal kevesebb nehézfémet tudott megkötni, mint a semleges pH-jú oldatokból (6.1.-6.2. diagramok). Ez annak köszönhető, hogy a riolittufában található kőzetüveg szemcsék szabad ligandumaiért a savas oldat H^+ ionjai versenyeznek a nehézfém ionokkal. Mivel a H^+ ionok (kis tömegüknél fogva) jóval mozgékonyabbak a vizsgált nehézfém ionoknál, ezért a szabad ligandumok H^+ ionokkal telítődnek és kevés megkötődési hely marad a nehézfém ionok számára. Így a vizsgált riolittufa jóval kevesebb nehézfém iont tud megkötni a savas kémhatású oldatokból, mint a semlegesből, ahol sokkal kevesebb ionnal kell megküzdenie a nehézfém ionoknak a szabad ligandumokért. Hasonló következtetésre jutottak Kwon és társai (2009), illetve Ismale és társai (2012) kísérleteik során.



6.1.diagram. Porított kőzetminták ólom (II) ion megkötő képessége eltérő pH-jú oldatok alkalmazásakor.

A porított durva mészkő sokkal több nehézfémeket tudott megkötni lúgos kémhatású oldatokból, mint semlegesből. A lúgos kémhatású oldatokból történő nehézfém immobilizáció azért volt kedvező a porított durva mészkő vizsgálatakor, mert lúgos közegben gyors kémiai reakciók révén a nehézfémek hidroxidos állapotban csapódnak ki szilárd fázisok (kristályok) felületén. Véleményem szerint a nehézfémek megkötésére legkedvezőbb a semleges-lúgos pH-jú közeg.

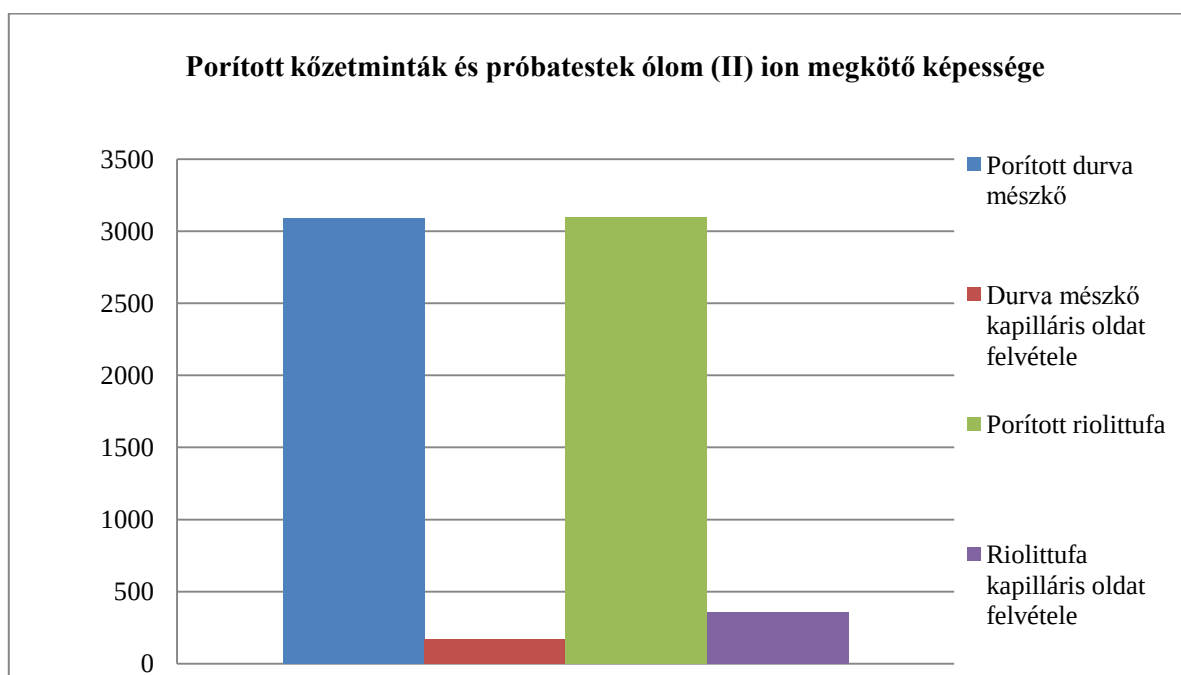


6.2.diagram. Porított kőzetminták cink (II) ion megkötő képessége eltérő pH-jú oldatok alkalmazásakor.

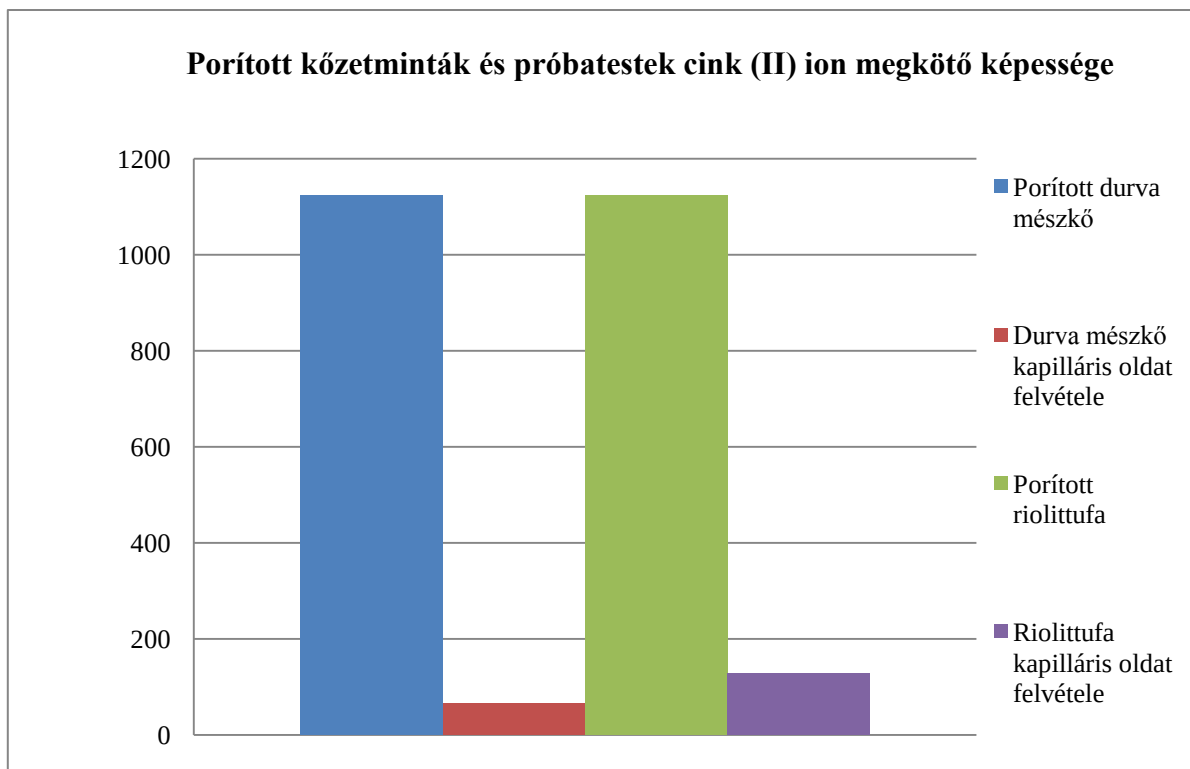
6.2.2. Próbatetek nehézfém oldat felvételének vizsgálata

A próbatetek 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. Ennek a jelenségnek az oka véleményem szerint 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. Véleményem szerint 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 próbatetek kapilláris oldatfelvételét követő titrimetriás eredmények szerint még a nagy porozitású riolittufa is jóval kevesebb nehézfémet tudott megkötni, mint porított formában a vizsgált kőzetminták (6.3.-6.4. diagramok). Hasonló tapasztalatokra tettek szert Wang és társai (2013) kísérleteik során.



6.3.diagram. Porított kőzetminták és próbatetek ólom (II) ion megkötő képessége.



6.4.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 esetén. 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 sókristályok miatt.

6.3. Műszeres analitikai vizsgálat eredményeinek értelmezése

6.3.1. Röntgen pordiffrakciós vizsgálat

A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok során úgy találtuk, hogy 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 adszorpciók 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 adszorpciók vagy kémiai kicsapódások révén, hiszen a titrimetriás vizsgálatok során kimutattam a kezelő oldatok nehézfém koncentrációjának jelentős csökkenését. Csupán az adszorpciók megkötődését 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.

6.3.2. Elemanalitikai vizsgálat

Mint ahogy azt a porított kőzetminták 24 órás áztatása után visszamaradt nehézfém tartalmú oldatok titrimetriás vizsgálata során megállapítottuk, az elemanalitikai vizsgálatok is alátámasztották, hogy a porított riolittufa sokkal nagyobb mennyiségben tudta az ólom (II) és cink (II) ionokat megkötni, mint a porított durva mészkő. A vizsgált nehézfémek összehasonlítása során a durva mészkő kicsit több ólom (II) iont tudott immobilizálni, mint cink (II) iont, szemben a riolittufával. Ez a tendencia megegyezik a titrálós vizsgálat során kapott eredményekkel. A jelenségek oka ugyanaz, mint amit a 6.2.1. fejezetben is írtam, vagyis az ólom (II) ionok sokkal inkább immobilizálhatók a durva mészkő kalcit kristályai által, mint a riolittufa ásványfázisaival. A riolittufa ásványfázisai ebben az esetben is, a nagy mennyiségben jelen lévő, szabad ligandumokkal rendelkező kőzetüveg kristályok. A cink (II) ionok esetében éppen ellentétes a jelenség, vagyis a nehézfém ionok sokkal nagyobb mennyiségben kötődhetnek meg a riolittufa kőzetüveg szemcséin, mint a kalcitokon.

Az s vizsgálat kihangsúlyozza a vizsgált kőzetminták nehézfém megkötő képessége közötti különbségeket a műszer nagyobb pontossága és kimutatási tartománya révén.

6.3.3. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

6.3.3.1. Oldatokkal kezelt próbatestek

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint, a nehézfém oldatokkal kezelt két vizsgált kőzet-próbatest alsó hosszmeteszeteiből vett minták ásványos fázisain (kisebb részt a kőzet pórusaiban) kémiai kicsapódás révén immobilizálódtak a nehézfémek a kezelő oldatokból. Durva mészkőben a kalcit, riolittufában a kőzetüveg felületén lehetett megfigyelni a nehézfém tartalmú ásványfázisokat (5.4-5.6. ábrásor). Ez azt mutatja, hogy a nehézfémek a kezelő oldatokból kristályos formában kötődtek meg a vizsgált kőzetminták kőzetalkotó kristályainak felületén, vagyis a demjéni riolittufa és a sóskúti durva mészkő alkalmas volt az 1000 ppm-es ólom-nitrát és cink-szulfát tartalmú oldatok nehézfém koncentrációjának jelentős csökkentésére.

Annak ellenére, hogy nem figyeltem meg cink tartalmú ásványfázisokat a durva mészkő próbatest alsó hosszmeteszeten, úgy vélem, hogy a cink (II) ionok megkötődése ennek ellenére kis mértékben mégis végbe mehetett (titrimetriás mérések igazolják a nehézfém tartalmú oldat koncentrációjának csökkenését). Ebben az esetben a próbatestből kimetszett mintában azonban az apró (pár mikrométeres) cink tartalmú kristályok nem figyelhetőek meg, és/vagy a megkötődés adszorpció útján is megvalósulhatott, amit az általunk használt pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal nem lehet megbízhatóan azonosítani.

A riolittufa próbatestek felszínétől a belső zóna felé haladva az ólom tartalmú ásványok inkább a próbatest felszínéhez közeli (kb. 400 μm -es széles) zónában kristályosodtak ki. A próbatest belseje felé egyre ritkábban jelentek meg a nehézfém kristály kumulátumok (5.6.a és b ábra). Ez arra utal, hogy a nehézfémek kémiai kicsapódása viszonylag gyorsan megtörtént a nehézfém tartalmú oldatok próbatestbe történő behatolása során. Így elegendőnek tartom a maximálisan 0,5-1 mm nagyságú szemcseátmérő megválasztását a demjéni riolittufa nehézfém tartalmú oldatok koncentrációjának csökkentésére.

6.3.3.2. Oldatokkal kezelt porított kőzetminták

A porított kőzetminták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata során úgy találtam, hogy mind a két kőzetminta képes volt a nehézfém tartalmú oldatok ólom (II) és cink (II) ionok koncentrációjának csökkentésére a vizsgált nehézfémek kristályos formában történő immobilizációja során.

Visszaszórt elektron képek alapján elmondható, hogy a durva mészkő nagyobb mennyiségben kötötte meg az ólom tartalmú ásványokat szemben a riolittufával. Ez a megfigyelés megegyezik a porított kőzetminták ólom-nitrát tartalmú oldatos kezelése végén visszamaradt oldatok titrimetriás és az elemanalitikai vizsgálatok tapasztalataival.

Mivel a durva mészkőben az ólom tartalmú ásványok főképp hintetten, finom szemcsés formában jelentek meg, addig a cink tartalmúak nagyon ritkásan, kisebb-nagyobb kristály kumulátumokat alkotva voltak megfigyelhetők a durva mészkő kristályainak felületén, vagy helyenként a pórusokban elhelyezkedve. Ez azt sejteti, hogy az ólom (II) ionok többnyire kristályos formában kötődnek meg az ólom-nitrát oldatokból, mivel az ólom (II) ionoknak nagy az affinitása a kalcit kristályokhoz (szilárd fázisokhoz).

A cink (II) ionok megkötődése során inkább az adszorpció dominálhatott, lévén, hogy a cink (II) ionok mobilisabbak az ólom (II) ionoknál. A cink (II) ionok ez által inkább a fluid fázist kedvelik, nem a szilárd fázist. Ha mégis megtörténik a cink (II) ionok megkötődése a durva mészkő kristályos fázisa által, akkor az először inkább adszorpcióval valósulhat meg. A cink (II) ionok adszorpcióját követően (miután elfogytak a durva mészkő kristályainak aktív centrumai a cink (II) ionok bekötési helyeiként) a maradék cink (II) ionok kristályos formában, elsősorban nagyobb kristály kumulátumokban csapódhattak ki a cink-szulfát oldatokból. Megfigyeléseim szerint a durva mészkőben a cink tartalmú kristályok csak olyan kalcitok felületén váltak ki, ahol megfigyelhető némi agyag ásvány bevonat is (5.8.c, d ábrák). (Hasonló jelenségeket tapasztaltak Sdiri és munkatársai (2012) porított mészkő adszorpciós vizsgálata során.) Ezek szerint a cink (II) ionoknak a szilikát fázishoz nagyobb az affinitásuk, mint a kalcithoz. (Durva mészkőben, savas oldást követően kisebb mennyiségben ténylegesen megfigyeltem agyag ásványokat.) Ezek után nem csoda, ha a próbatestek kapilláris oldat felvételes vizsgálata után nem figyeltem meg cink tartalmú ásványfázisokat pásztázó elektronmikroszkóp segítségével a durva mészkő próbatest alsó hosszmetsetén (5.2.4.1. fejezet).

A porított riolittufa pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata során csak ólom tartalmú ásványfázisokat tudtam azonosítani, cink tartalmúakat viszont nem. Ez véleményem szerint azért történt így, mert a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálathoz előkészített mintából kivett por mennyiség éppenséggel nem tartalmazott cink tartalmú ásvány-kicsapódásokat. A riolittufában az ólom tartalmú ásványok a szilikát tartalmú kőzetüveg szemcsék, horzsakő töredékek, és biotit ásványok felületein csapódtak ki kristály kumulátumokat alkotva, de kisebb mennyiségben, mint a durva mészkő kalcitjain.

Titrimetriás és műszeres analitikai megfigyeléseim alapján úgy gondolom, hogy az ólom (II) ionok inkább a szilárd fázist (ezen belül is a karbonátos, mint a szilikát ásványokat) kedvelik, ahol kristályos formában válnak ki előszeretettel. A cink (II) ionok mobilisabbak az ólom (II) ionoknál, így inkább a fluid fázist kedvelik. Ha az említett ólom (II) ionoknak a szilárd fázis (inkább szilikát, mint karbonátos ásványfázis) felületén történik meg az immobilizációja, akkor az elsődlegesen adszorpciós folyamatok révén valósul meg, míg az oldat cink (II) ion többlete esetén mindez kristályos formában jelenik meg. Ez utóbbi megállapítások az oldatok nehézfém koncentrációjának csökkentése során alkalmazott közetanyagok remediálásában lesznek fontosak. A kristályos fázisban kicsapódott fémeket a közetminták felületéről gazdaságosan már nem lehet eltávolítani, de az adszorpciós folyamatok révén megkötött nehézfémeket még más technológiával (deszorpciós eljárások során) ki lehet nyerni és a közetanyagokat újra felhasználhatóvá tenni.

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 sósúti durva mészkő is alkalmas volt, leghatékonyabban porított formában.

A korábbi esettanulmányok alapján úgy vélem, hogy az általam vizsgált kőzetminták alkalmasak 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 (ez esetben sósúti durva mészkő és demjéni riolittufa) olcsó legyen és könnyen beszerezhető (Magyarországon ez a két kőzetanyag rendkívül elterjedt!).

Véleményem szerint a vizsgált kőzetanyagok által nyújtott előnyös tulajdonságokat a hulladék lerakók tervezésénél is kiaknázhathatnák 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 utolsó sorban 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).

Meglátásom szerint a frissen fejtett kőzetek helyett akár a demjéni riolittufából és sóskúti 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 diplomadolgozatom elkészítése során.

8. További tervezett vizsgálatok

A jövőben szeretnék további műszeres analitikai anyagvizsgálatokat végezni. Működőképes elektronmikroszkop segítségével szeretném pontosan meghatározni a kőzetmintákban kikristályosodott ólom és cink tartalmú ásványfázisokat (véleményem szerint ezek ólom és cink tartalmú só kristályok, nitrátok és szulfátok).

A továbbiakban szeretném meghatározni a sóskúti durva mészkő és a demjéni riolittufa maximális nehézfém megkötő képességét, még hozzá 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 gátak adszorbens anyagaként.

9. Összefoglalás

Az elvégzett laboratóriumi nedves analitikai kémiai, és műszeres analitikai 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 csökkenteni.

Titrimetriás vizsgálatok szerint a porított kőzetminták áztatási időtartama nem befolyásolja érdemlegesen a kőzetminták által megköthető nehézfémek mennyiségét. Általában 24 óra alatt végbe megy a nehézfémek immobilizációja. A nehézfém oldatok pH-ja befolyásolja a kőzetminták nehézfém felvevő képességét: lúgos közegű oldatokból sokkal több ólom (II) és cink (II) iont képes megkötni a durva mészkő (hidroxidos formában történő kicsapódás), mint semleges kémhatású oldatból. A riolittufa savas oldatból kevesebb nehézfém iont tud megkötni (H^+ ionokkal való versengés miatt), mint semlegesből. Laboratóriumi méréseim alapján úgy találtam, hogy a porított riolittufa több cink (II) iont tud megkötni, mint ólom (II) iont. Ez a durva mészkő esetében éppen fordítva volt.

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 kőzet szöveti sajátosságában rejlik (durva mészkő kisebb pórusokkal rendelkezik, mely az oldatból kiváló 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 és a durva mészkő is 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.

A semleges kémhatású oldatba, 24 órán keresztül áztatott porított kőzetminták, illetve a kezelő nehézfém oldatok elemanalitikai vizsgálata során hasonló tendenciákat figyeltem meg a kőzetanyagok nehézfém megkötő képességét illetően, mint azt a titrimetriás vizsgálatok során is megállapítottam.

Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálataim során megállapítottam, hogy a vizsgált kőzetanyagok a nehézfémeket a kezelő oldatokból valóban kristályos formában

immobilizálták, ahogy ezt a röntgen pordiffrakciós vizsgálatok során is megállapítottam. Durva mészkőben a kalcit kristályok, riolittufában a kőzetüveg szemcsék és horzsakövek (esetenként biotit) felületén történt meg a nehézfém tartalmú kristályok kicsapódása hintetten, finomszemcsés formában, vagy kisebb-nagyobb kristály kumulátumokat alkotva. Megfigyeléseim szerint, a durva mészkő kalcit kristályain inkább ólom tartalmú kristályok jelentek meg, míg a riolittufa kőzetüveg szemcséin és horzsakő felületein (valamint a horzsakő üregeiben) inkább cink tartalmú kristályokat lehetett megfigyelni. Ez arra utal, hogy az ólom (II) ionoknak a karbonátos, a cink (II) ionoknak a szilikátos kőzetalkotó ásványfázisokhoz volt nagyobb az affinitása. A riolittufa próbatestekről készült visszaszórt elektron képek szerint a nehézfém oldatokból az ólom (II) és cink (II) tartalmú kristályok kisebb, mint 1 mm-es zónán belül váltak ki az oldat próbatestbe történő behatolását követően. Ez azt jelenti, hogy a nehézfémek immobilizációja nagyon gyorsan ment végbe az oldat riolittufával történő érintkezése során. A kis kristályosodási front pedig azt mutatja, hogy amennyiben alkalmazni szeretnénk a demjéni riolittufát nehézfém tartalmú oldatok koncentrációjának csökkentésére, érdemes granulátum formájában felhasználni azt, mégpedig maximum 1 mm-es szemcseátmérővel.

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 megkötöni, 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 közetfizikai 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 visszapatantási 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 fűrt 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 az oldatban. Hasonló eredményekre jutottam elemanalitikai vizsgálatok során is. A kőzetminták ásványos összetételét, és az új nehézfém tartalmú ásványfázisokat röntgen pordiffrakcióval határoztuk meg. Az új kiválásokat és ásványfázisokat pásztázó elektronmikroszkóppal is ki lehetett mutatni a nehézfém tartalmú oldatokkal kezelt porított kőzetanyagokban és próbatestekben.

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 the lead (II) and zinc (II) ions concentration in aqueous solution. The results were cross-checked by ICP-MS, too. We identified the mineral phases of rock samples and the newly formed minerals that contained lead and zinc by X-ray diffraction. The treated powdered rocks and rock specimens were also studied by scanning electron microscope (SEM) and new heavy metal precipitates were identified.

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. (2008): 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) 1578-1583.

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

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

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

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

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

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

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

Kwon, J.S.; Yun, S.T.; Lee, J. H.; Kim, S.O.; Jo, H. Y. (2010): 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), 307-313.

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

Morgan, J.J., Stumm, W., (1991): 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, 67–103.

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

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

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

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

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

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

Török Á. (2002): 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, 363-379.

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

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

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

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

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

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. december 27.

www2.: University of Newcastle Australia, Georemediation Research Program (2012): http://www.newcastle.edu.au/research-and_innovation/centre/cgmm/research/georemediation, 2013. december 28.

Köszönetnyilvánítás:

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

Köszönetet szeretnék mondani Mlinárik Lilla PhD. hallgatónak, aki témavezetőként 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 és Bendő Zsoltnek.

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 (μ sec)	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