

Miskolci Egyetem
Műszaki Földtudományi Kar
Környezetgazdálkodási Intézet
Hidrogeológiai – Mérnökgeológiai Intézeti Tanszék



Rudabányai meddőminták szekvenciális kioldási vizsgálata

A dolgot készítette:

Juhász Tamara és Ling Erika

Hidrogeológus mérnöki mesterképzési szak

Konzulensek:

Dr. Kovács Balázs, Környezetgazdálkodási Intézet, Intézetigazgató

Tóth Márton, Környezetgazdálkodási Intézet, doktorandusz

Miskolc, 2014. 05.02.

Eredetiségi nyilatkozat

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Juhász Tamara és Ling Erika, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatói büntetőjogi és fegyelmi felelősségünk tudatában kijelentjük és aláírásunkkal igazoljuk, hogy ezt a dolgozatot saját magunk készítettük, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelezzük – magunk végeztük el, és az ismertetett eredményeket magunk értük el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtuk fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettünk, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltük.”

Miskolc, 2013. november 4.

.....
a hallgatók aláírása

A konzulens nyilatkozata

Konzulensi nyilatkozat

„Alulírott Dr. Kovács Balázs, a Miskolci Egyetem Környezetgazdálkodási Intézetének Igazgatója és Tóth Márton doktorandusz a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.”

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2013. november 4.

.....
a konzulens aláírása

.....
a konzulens aláírása

1. Függelék

Feladatunk a rudabányai meddőhányókról származó minták szekvenciális kioldási vizsgálatainak elvégzése volt. Vizsgálatunk a mintagyűjtéssel kezdődött, a meddőhányókról több pontból gyűjtöttünk pontmintákat, majd azokat a laboratóriumba szállítva tömegállandóságig szárítottuk 105 °C-on, porítottuk, és 0,2 mm-es szitán leszitáltuk. Csak a 0,2 mm alatti frakciót használtuk fel vizsgálataink elvégzéséhez. A kioldási vizsgálatokat a leszitált minták kimérésével kezdtük, minden mintából két mintatömeget, az adott frakcióktól függő mennyiségeket. A szekvenciális kioldási vizsgálatok során az egyes meddőminták fémtartalmát több lépcsőben oldottuk ki. Figyelembe vettük, hogy az egyes frakciók különféle környezeti hatásokban legyenek érintettek. Több szerző cikkének tanulmányozása után a következő kioldási sort alkalmaztuk méréseink során: kicserélhető frakció, karbonátokhoz kötött frakció, szerves anyaghoz kötött frakció, valamint a szulfidokhoz kötött frakció. A bemért mintatömegek az első 3 frakció esetében 0,2 g és 2 g voltak, míg a többi frakció esetében 0,1 g és 1 g. Az egyes lépcsők egyre agresszívabbá váltak, vagyis az erősebben kötött elemeket is kioldották. Vizsgálatunk egyik fő szempontja a kioldás időbeliségének követése volt, mivel a fémek kioldása időben elhúzódó folyamat. Ennek követése érdekében az elkészített szuszpenziókból több időpontban vettünk mintát, melyet atomabszorpciós spektrométer segítségével vizsgáltuk. Az atomabszorpciós spektrométer működésének elve a vizsgálandó elem alapállapotú szabad atomokká alakítása. Az így létrejött atomgőzön egy meghatározott, a vizsgált elemre jellemző hullámhosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül, és mérjük a fényintenzitás csökkenését. Ez az intenzitás csökkenés egyértelmű kapcsolatban áll a fényelnyelést okozó atomok koncentrációjával. Az eredmények kiértékelése során megvizsgáltuk, hogy mely frakcióhoz mennyi elem van kötve, valamint hogy ebből mennyi tud mobilizálódni, és így később esetlegesen szennyeződést okozni.

2. Függelék

Juhász Tamara

Diplomamunkám címe „A recski savas bányavízre irányuló komplex laboratóriumi vizsgálatok”. A vizsgálat kezdetén a Recskről származó mintákat szintén szekvenciális kioldásokkal vizsgáltam, majd pedig oszlopkísérletek segítségével próbáltam megoldást találni a savas bányavíz környezeti hatásainak csökkentésére. Elmondható tehát, hogy a két dolgozat csupán a szekvenciális kioldás elméletében kapcsolódik egymáshoz, hiszen a minták különböző helyről származnak.

Konzulens: Tóth Márton doktorandusz, Miskolci Egyetem, Környezetgazdálkodási Intézet

Ling Erika

Diplomamunkám címe „A rudabányai meddőhányók geokémiai és hidrogeokémiai tulajdonságainak vizsgálata”. A diplomamunkámban szerepelnek a TDK dolgozatban bemutatott kioldások, azonban azokat más megközelítésből, és más minták eredményeit bemutatva tárgyalom. A TDK dolgozatban bemutatott eredményeket egy domboldalról származó mintákon mutatjuk be, azt vizsgálva, hogy változik-e a mért koncentráció érték a domboldalon lefelé haladva. A diplomamunkámban a kioldási vizsgálatok célja az volt, hogy kiválasszuk a későbbi oszlopkísérletekben alkalmazott meddőhányókat. Azt a két meddőhányót kerestük, amelyek vas és réztartalma a legmagasabb. Diplomadolgozatom következő pontja oszlopkísérletek elvégzése, ahol azt vizsgálom, hogy az oszlopokban lévő meddőmintákon desztillált vizet átfolyatva telített és telítetlen esetben milyen elemek oldódnak ki. Az oszlopkísérleteket vas, illetve réz oldat átfolyatásával is elvégeztem, azért, hogy megvizsgáljuk, mennyi kötődik meg az adott fémből az oszlopokban. Diplomamunkám célja a rudabányai meddőhányók geokémiai modelljének felállítása, amelyet PHREEQC programmal végeztem el. A modell létrehozásához szükséges bemeneti paramétereket határoztam meg az oszlopkísérletek segítségével, ezek a pH, eH, Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn, Mn. A program segítségével speciesz és telítettség index számításokat végeztem, valamint inverz modellezéssel megvizsgáltam, hogy mely ásványokkal lép kölcsönhatásba a víz, kialakítva az oszlopokból kifolyó víz kémiai összetételét.

Konzulensek: Tóth Márton doktorandusz, Miskolci Egyetem, Környezetgazdálkodási Intézet

Dr. Kovács Balázs Intézetigazgató, Miskolci Egyetem, Környezetgazdálkodási Intézet

TARTALOMJEGYZÉK

1	BEVEZETÉS	1
2	KÉMIAI KÖRNYEZETTERHELÉS.....	2
3	A NEHÉZFÉMEK BIOGEOKÉMIAI KÖRFORGALMA	3
4	NEHÉZFÉMEK A TALAJBAN	3
5	A BÁNYÁSZAT ÉS ÉRCFELDOLGOZÁS KÖRNYEZETI HATÁSAI	7
6	A TALAJSZEMCSÉK FELÜLETÉN VÉGBEMENŐ FOLYAMATOK	8
7	A VIZSGÁLT FÉMEK BEMUTATÁSA	10
7.1	CINK (ZN).....	10
7.2	KADMIUM (Cd)	11
7.3	ÓLOM (Pb)	11
7.4	RÉZ (Cu)	11
8	SZEKVENCIÁLIS KIOLDÁSI VIZSGÁLATOK.....	12
8.1	A KIOLDÁSI SOR ÖSSZEÁLLÍTÁSA	12
8.2	AZ ATOMABSZORPCIÓS SPEKTROMÉTER	14
8.2.1	<i>A lángatomizáció.....</i>	<i>16</i>
8.2.2	<i>Az üregkatód lámpa.....</i>	<i>18</i>
8.2.3	<i>Monokromátor.....</i>	<i>18</i>
8.2.4	<i>Mintabeviteli módszer</i>	<i>19</i>
8.3	MINTAVÉTELI HELYEK	19
8.4	MÉRÉSI EREDMÉNYEK	21
9	ÖSSZEFOGLALÁS	31
10	FELHASZNÁLT IRODALOM.....	33
11	ÁBRAJEGYZÉK.....	35
12	TÁBLÁZATJEGYZÉK	36
13	MELLÉKLETJEGYZÉK.....	36
14	MELLÉKLETEK.....	37

1 Bevezetés

Rudabánya közelében már az ókortól végeztek bányászati tevékenységet, azonban ez a 14. században a török veszély és a csökkenő érckészletek miatt nagymértékben lecsökkent. A bányászat a 19. század végén, a nagyüzemi módszerek bevezetésével azonban újra fejlődésnek indult. (Szalainé, 2008). Ennek következtében nagy mennyiségű meddő anyagot helyeztek el a környező területen. Ez az anyag még igen sok nehézfémeket tartalmaz a feldolgozás után is. Ezeket a fémeket az esővíz mobilizálhatja, majd elszállíthatja a felszíni és felszín alatti vízkészletekbe. Ezen okokból kiindulva igen fontos ezzel a problémával foglalkozni, a meddőhányók fémtartalmát, valamint azok oldhatóságát és mobilitását vizsgálni.

Jelen dolgozatunkban ezzel a kérdéskörrel foglalkozunk. Célunk, hogy megismerjük a meddőhányók maradék mobilizálható fémtartalmát, így következtetve a jövőben bekövetkező esetleges szennyezésekre. Méréseinket a Miskolci Egyetem Környezetgazdálkodási Intézetében a „A KÚTFŐ – A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának felszín alatti vizekhez kapcsolódó nemzetközi kutatási potenciáljának fejlesztése célzott alapkutatói feladatok támogatása által” című projekt keretében végeztük.

A tanulmány alapját a szekvenciális kioldási vizsgálatok adták, mely során az egyes meddőminták fémtartalmát több lépcsőben oldottuk ki. Figyelembe vettük, hogy az egyes frakciók különféle környezeti hatásokban legyenek érintettek. Több szerző cikkének tanulmányozása után a következő kioldási sort alkalmaztuk méréseink során: kicserélhető frakció, karbonátokhoz kötött frakció, szerves anyaghoz kötött frakció, valamint a szulfidokhoz kötött frakció. Az egyes lépcsők egyre agresszívabbá váltak, vagyis az erősebben kötött elemeket is kioldották. Vizsgálatunk egyik fő szempontja a kioldás időbeliségének követése volt, mivel a fémek kioldása időben elhúzódó folyamat. Ennek követése érdekében az elkészített szuszpenziókból több időpontban vettünk mintát, melyet atomabszorpciós spektrométer segítségével vizsgáltuk. Az atomabszorpciós spektrométer működésének elve a vizsgálandó elem alapállapotú szabad atomokká alakítása. Az így létrejött atomgőzön egy meghatározott, a vizsgált elemre jellemző hullámhosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül, és mérjük a fényintenzitás csökkenését. Ez az intenzitás csökkenés egyértelmű kapcsolatban áll a fényelnyelést okozó atomok koncentrációjával.

Az alapprobléma, vagyis a felszín alatti víz esetleges szennyeződés vizsgálatának első lépése a fent leírt szekvenciális kioldási vizsgálatok elvégzése, tehát a jelen lévő nehézfémek kimutatása.

A későbbiekben a vizsgálat folytatásaként oszlopkísérletek elvégzésére kerül sor, mely során desztillált vizet valamint esővizet szivárogtatunk át a meddőhányó anyagából készített oszlopon,

mérve a kioldott fémek mennyiségét. Az így kapott eredményekből felépíthető a telítetlen közegben történő szivárgás modellje, így következtetve az esetleges szennyeződésterjedésre.

2 Kémiai környezetterhelés

A kémiai környezetterhelés – főként a potenciálisan toxikus elemek és nehézfémek okozta környezetszennyezés – igen komoly biológiai, egészségügyi és ökológiai problémákhoz vezethetnek. A nehézfémre, mint fogalomra nem létezik egyértelmű meghatározás. Általánosan elfogadható, hogy fémes tulajdonságokkal rendelkező kémiai elemek nem pontosan meghatározott csoportjára utal. A nehézfémek értelmezésének két leggyakoribb alapja a sűrűség és a toxikusság. Az élő szervezetben betöltött szerepet figyelembe véve nem egyenértékű a nehézfém és a toxikus elem fogalma. Például az esszenciális nyomelemek közül (pl. Fe, Cu) fémeket nehézfémeknek nevezünk, azonban csak egy adott koncentráció fölött toxikusak. A szerzők igen széles skálán ($3,5 - 7 \text{ g/cm}^3$) határozzák meg azt az értéket, amely fölött a fémeket a nehézfémek csoportjába sorolják.

Mivel ezen elemek nem bonthatók le, felhalmozódva a szervezetben biokémiai reakciók révén mérgezési tüneteket okozhatnak. Biotikus és abiotikus rendszerek megváltozása következtében a nehézfémek mobilizálódnak, melyet nagymértékben elősegít pl. a nyersanyag kitermelés vagy akár az energia-előállítás. Ennek köszönhetően a potenciálisan toxikus elemek (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn) vizsgálatai nagy figyelmet nyertek több tudományterületen is, hiszen egyértelművé vált, hogy jelentős környezeti kockázatot képviselnek a biogeokémiai körforgalomban jellegzetes kölcsönhatásaik révén, és sajnos már kis koncentrációban is mérgezőek az élő szervezetekre azok nem esszenciális képviselői.

A víz- és talajszennyezés által hordott kockázatok a toxikus elemek mozgékonyságának és felvehetőségének szabályozásával csökkenthetők, amennyiben a környezeti elemek és a bioszféra komplex rendszerében lejátszódó folyamatokat részletesebben megismerjük. Szükség van tehát ezen folyamatok mechanizmusának felderítésére, hiszen a szennyezés terjedés becslésével a környezeti kockázatot jelentő elemkoncentrációk ismeretéhez jutunk. Ide tartoznak: toxikus elemfelvétel a táplálékláncon keresztül, hidrogeológiai viszonyok által meghatározott vízzel történő szennyezés, továbbá az éghajlati és domborzati viszonyok által meghatározott szél- és vízerózióval történő szennyezés.

Hiába ismerjük a teljes elemtartalmat, önmagában ez nem szolgál elég információval a környezeti és humán-egészségügyi kockázat becsléshez. A környezeti elemekben való viselkedést, mobilitási viszonyokat, a potenciális biológiai felvehetőséget a geokémiai formák, valamint az elemek speciációja határozza meg. Ez utóbbi az adott környezeti elem (földtani közeg, felszíni víz, felszín

alatti víz) fizikai, kémiai illetve biológiai tulajdonságaitól függ: például a vizes fázis kémhatásától, az ionerősségtől, a szerves, illetve szervetlen komplexképző ligandumoktól, illetve a fém-oxidok (-hidroxidok) és egyéb csapadékok jelenlététől.

A bányászati tevékenységből származó szennyezőanyagok és bányameddők okozta környezeti kockázatok becslése meglehetősen fontos, hiszen az itt jelenlévő nehézfém tartalom elérheti a 10^3 mg/kg nagyságrendet. Mobilis hányaduk előfordulhat ércek formájában, valamint vízben rosszul oldódó csapadékok formájában is. A csapadékvíz által mobilizált nehézfémek hosszú időn át terhelik a környezetet, a beszivárgó és elfolyó víz egyensúlyi állapotától függően. (Kovács, 2005)

3 A nehézfémek biogeokémiai körforgalma

Természetes körülmények között ásványokként vannak jelen a nehézfémek a talajban illetve a földtani képződményekben. Ezen formájukban az élő szervezetek számára többnyire nem hozzáférhetőek, így az őket tartalmazó képződmények mállása révén (természetes úton) kerülnek a biogeokémiai körforgalomba. (Kovács, 2005)

A különböző földtani képződményekben átlagos koncentrációértékkel tudjuk jellemezni a nehézfémek gyakoriságát (természetes körülmények között), amit egyrészt a természetben előforduló vegyületek oldatba jutása és kiválása befolyásol, másrészt pedig az elemek olvadékokban, szilárd-, gáz- és vizes fázisban végbenő folyamatainak természete. (Grasselly, 1995)

Az egyes elemek geokémiai körfolyamatait főként a talajoldat és a talajban lévő ásványi alkotórészek között végbemenő határfelületi folyamatok határozzák meg. A talajoldat összetétele több tényező függvénye (csapadékképződési folyamatok, ásványok mállási sajátságai), melyekben fontos szerepet tölt be a határfelület, ami némely biokémiai vagy kémiai reakció katalizátora is lehet. Mivel a határfelületi folyamatok összetettek, az egyes reakciótípusok (adszorpció, deszorpció, ioncsere, csapadékképződés, oldódás, elektrontranszfer folyamatok) komplex egységet alkotnak el nem határolódásuk révén. (Davis és Hayes, 1986)

Környezeti elemek terhelését általában elemek csoportja okozza, így nehézfém szennyezés esetében nem csupán egyetlen elemmel való szennyezettséget kell figyelembe venni. (Gruiz, 1999)

4 Nehézfémek a talajban

Számos mechanizmus szerint kötheti meg a nehézfémeket a talaj annak köszönhetően, hogy az biotikus és abiotikus alrendszerekkel jellemezhető háromfázisú heterogén polidiszperz rendszer,

ezáltal az elemek mobilitása és a kötési formák változóak a talaj összetételének, fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságainak függvényében. A mobilitás szempontjából a nehézfémek kötési formái meghatározhatók, amit a következő táblázat mutat.

1. táblázat A nehézfémek kötési formái és mobilitásuk kvalitatív összefüggése
(Forrás: Kovács Elza: Nehézfémekkel szennyezett közegek környezettechnológiai vizsgálata)

Kötési formák	Mobilitás
kicserélhető kationok	nagy: kation-összetételtől függő
vas- és mangánhidroxidokhoz kötött vegyületek	közepes: redoxpotenciáltól függő
szerves anyaghoz kötött nehézfémek	közepes
szulfidos formában kötött nehézfémek	környezeti feltételektől erősen függő
ásványi részecskékben kötött nehézfémek	kicsi: mállás mértékétől függő

Az elemek speciációja – mely komplex talajtani sajátságok (pl. kémhatás) függvénye - határozza meg a nyomelemek, azaz a nehézfémek relatív reaktivitását. Ez mind a toxicitást, mind az élő szervezetek számára a felvehetőséget, hozzáférhetőséget jelenti. A talajban lejátszódó kémiai folyamatokat a talajtani sajátságok paraméterei határozzák meg.

Amennyiben a talajoldat nem tartalmaz nagy koncentrációba komplexképző ligandumot, úgy különböző részecskék megjelenése következik be, mely függ a kémhatástól. A legjellemzőbb reakció így tehát a nehézfémek hidrolízise. (Kovács, 2005)

Megfigyelhetők különböző csapadékképződési folyamatok is, melyek a közeg kémhatásától, redoxpotenciáljától, illetve a hőmérséklettől és egyéb anyagok, mint például sók jelenlététől függenek. Lúgos pH-tartományban a legtöbb fém hidroxidokat képez és kicsapódik. A vízzoldhatóság növelése a pH további emelése révén történhet amfoter sajátságú fémek esetében. Oldatba kerülést, csapadékkiválást az oxidációs szám megváltozása is okozhat. (Filep, 1988)

A talajoldatban ezen kívül lejátszódhatnak még más reakciók is: hidrolízis, vegyes komplexképződése, reakciók egyéb komplexképzővel, stb. Elektrosztatikus kölcsönhatás lép fel nem specifikus adszorpció esetén az adszorbens és adszorbeált részecskék között, így egy ellentétes töltésű, diszkrét helyhez kötődnek az oldatbeli ionok. Kationcsere-kapacitással tudjuk jellemezni a talaj kationcserélő képességét. Az elektromos töltés, a hidratált részecske sugara és elektronkonfigurációja mind nagymértékben befolyásolja a kicserélődésre való hajlamot.

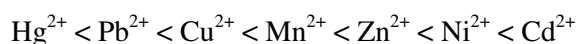
A talajoldatban lévő nehézfém bekerülhet a felszín alatti vizekbe, a növényeken keresztül pedig a táplálékláncba juthat, így ökológiai szempontból a talajoldat nehézfém-koncentrációja az irányadó. Az

adszorpciós-deszorpciós, komplex- és ionpár-képződési, csapadékképződési –oldódási folyamatok vizsgálata során több tényezőt kell figyelembe venni, hiszen a talajoldat koncentráció-viszonyait befolyásoló folyamatok összetettek. Így tehát a talajlevegő összetétele, víztartalmának változása, az egyensúlyi és/vagy nem egyensúlyi állapotok illetve a redoxpotenciált befolyásoló mikroorganizmus-tevékenységek együttes ismerete igen fontos. (Kovács, 2005)

Sajátos térbeli és időbeli változást mutat a talajoldat kémiai összetétele és koncentrációja, ami a talaj nedvességtartalmától és nedvességállapotától, a nedvességáramlás mértékétől és irányától, valamint a sóforrások minőségétől függ. (Filep, 1988)

A talaj- és oldatbeli koncentráció hányadost a szorpciós egyensúlyok és a csapadékok oldódási folyamati határozzák meg, ezeket pedig a komplexek jelenléte, a kinetikai sajátosságok, a talajalkotók szorpciós tulajdonságai és az ionerősség. Az adszorpciós-deszorpciós és oldódási-csapadékképződési egyensúlyok együttes befolyással bírnak a talajoldat koncentrációkra bányászati és ipari nehézfém szennyezés esetében, ezáltal a csak oldódási-csapadékképződési folyamatokat leíró (pl.: Cd-, Cu-, Pb-, Zn-vegyületekre lineáris) izotermáktól eltérnek a talajoldatban mérhető koncentráció izotermák a pH függvényében.

Adott kémhatásviszonyok mellett az oldatbeli és megkötött mennyiségek arányával kifejezhető a nehézfémek relatív mobilitása, mely savas talajoknál a következőképpen változik:



Figyelembe véve az adszorpciós-deszorpciós tulajdonságokat, a Zn kimosódásának mértékét csökkenti az adszorpciós komplexek képződése. Fontos szerepet tölt be a csapadékképződés a Pb esetében, ezzel szemben a Cu esetében mindkét folyamat meghatározó. A vizsgált elemeknél csak pH>7 esetén számottevő a kémhatásváltozás immobilizáló hatása. Ha csökken a pH, jelentősen megnő a Cd és Zn mobilitása, az alsó talajrétegbe kerül szerves anyagokkal együtt savanyú talajoknál ezzel veszélyeztetve a felszín alatti vizeket. Viszont a Cu és Pb talajtípustól függetlenül kis mértékben mobilis és a talaj felső rétegében marad, ami potenciális környezeti kockázatot jelent a táplálékláncon keresztül.

A Cd és Pb gyakran kevésbé mozgékony, mint a Zn magas nehézfém-tartalmú szennyezett talajok esetén, hiszen a Cd és Pb vízzel kevésbé mozgékony szerves anyagokhoz kötött frakcióban fordulnak elő, a Zn pedig a kicserélhető frakciókban. Viszont a Cd nagyobb mértékű bemosódása tapasztalható az alsóbb rétegekbe egy Cu tartalmú bányameddő környezetében lévő talajban, mint a Cu és Zn. Ezt a Cd szerves anyagokkal történő erősebb komplexképző tulajdonságának tulajdonítják.

A felszíni és felszín alatti vizek illetve a talajoldatok nehézfém-koncentrációját tekintve a szervesanyag-tartalom szerepe kettős. A nehézfémek mobilitása csökken a szilárd szerves anyagok fémmegkötő képességével, ezzel szemben az oldott szerves anyagok növelik azt. (Kovács, 2005)

Adszorpciós kísérletekkel szoros korreláció nem mutatható ki, pedig a talajoldat nehézfém-koncentrációját nézve a szervesanyag-tartalom meghatározható. Egyik oka, hogy a fémorganikus komplexek képződését a pH is befolyásolja, valamint az adszorpció mértéke és a kémhatás között szorosabb korreláció jellemző. Másik oka, hogy a humuszanyagok szerkezetileg sokfélék, egységes anyagnak nem tekinthetők, eltérő kationcserélő és adszorpciós sajátságokkal bírnak, emellett kémhatásfüggők. A kémiai környezet, a sztereokémiai sajátságok és a fémionok adott kötőhelyhez való affinitása befolyásolja a nehézfémek és humuszanyagok közötti kölcsönhatásokat. (Filep, 1988)

Szervesanyag-tartalom növelésével tudjuk csökkenteni szennyezett savanyú talajok nehézfém toxicitását, mivel savas talajoknál az agyagásványok és vasoxidok nehézfém-megkötő képességénél nagyságrendekkel nagyobb a szervesanyag tartalom nehézfém-megkötő képessége.

Cd és Zn ionok aktivitása oldatban főként pH függő, míg Cu-t nézve a szervesanyag tartalomtól függ a szabad ion aktivitása. A vizsgált talajtani tulajdonságokkal minimális korreláció mutatható ki a Pb ion aktivitását tekintve. (Kovács, 2005)

A nehézfémek mobilitásában nagy jelentősége van az agyagásvány-tartalomnak. A komplexképző ligandumok jelenlététől, a nehézfémek kémiai formáitól, az agyagásvány típusától, a kompetitív adszorpcióban résztvevő egyéb ionok jelenlététől és a pH-tól függ a nehézfémek agyagásványokon történő adszorpciója. (Filep et al., 2002)

A nehézfémek koncentrációja az oldatban az aktuális redoxpotenciál és a kémhatásviszonyoktól függenek. Csökken a kétértékű fémionok biológiai felvehetősége és vízben való oldhatósága pH növekedésével. Kémhatásváltozás jöhet létre, ha redoxpotenciál változás következik be, mivel protonok is részt vesznek a legtöbb talajban lejátszódó redoxi reakcióban. (Cambier et al., 1999)

Főként oxidatív körülmények között, semleges kémhatás mellett vesznek részt különféle egyensúlyi folyamatokban a nehézfém-specieszek, ezek: hidroxidok és oxihidroxidok képződési és oldódási folyamatai, adszorpciós-deszorpciós folyamatok, vas- és mangán-oxidokkal együttes csapadékképződés és oldódás, karbonátok, vízben jól oldódó szerves fémkomplexek képződési és oldódási folyamatai, mindemellett oxidatív körülmények között szulfidos csapadékképződésben redukzív és szulfidképződéssel járó oldási folyamatok. (Kovács, 2005)

5 A bányászat és ércfeldolgozás környezeti hatásai

A bányászat és ércfeldolgozás környezeti hatásai ismeretesek. A jelentős mennyiségben kitermelt fémek (Al, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) közül a toxikológiai és geokémiai tulajdonságaik alapján a Cu, Pb és Zn elemek képviselik leginkább a környezeti kockázatot, míg a szárazföldi és vízi ökoszisztémákra nézve a fémek és félfémek közül az As és Cd jelenti a legnagyobb veszélyt már kis mennyiségben is. A környezeti hatásoktól és geokémiai sajátságoktól függő nehézfém-tartalmú ércek mállása révén következik be a környezeti kockázatot jelentő bányászati eredetű szennyezés.

A bányameddőből magas nehézfém-koncentrációjú savas oldat mosódik ki abban az esetben, ha az egyes fémszulfidok (pl.: pirit) oxidációjával együtt járó savképződés mértéke meghaladja a közeg sav-bázis pufferkapacitását. Akkor megy végbe savas kimosódás, ha a rendszerben oxigén és víz van jelen, a párolgás intenzitását meghaladja a beszivárgás, valamint a bázikus alkotók semlegesítő hatásánál intenzívebb a savképződés. (Kovács, 2005)

Több tényező befolyásolja a savképződés intenzitását: biológiai szempontból a baktériumszám növekedésének mértéke, baktériumsűrűség, biológiai aktivitási energia és tápanyag-ellátottság; kémiai szempontból a hőmérséklet, pH, a gáz- és vizes fázis oxigén-koncentrációja, a Fe^{3+} kémiai aktivitása valamint a fémszulfidok fajlagos felülete. (Moses et al., 1987)

Vizsgálatok során megállapították, hogy a szemcseméret jelentősen befolyásolja a bányameddőkben lejátszódó kémiai mállást, melynek sebességét a 0,25 mm-nél kisebb átmérőjű szemcsék határozzák meg, tehát ezen szemcseméret-tartományba eső frakciókból kerülnek oldatba a szilikátok és szulfidok 80%-a. Ezen kívül másodlagos tényezőknek is fontos szerepe van a savas kimosódás mértékében: az Al-szilikátok, Fe- és Mn-(oxi)hidroxidok, kloritok, karbonátásványok a képződő hidrogénionokat semlegesítik. Semlegesítő hatást az Al-szilikátok pH 3 alatt, az Fe-(oxi)hidroxidok pH 3-3,5, míg a karbonátok pH 5,5-7 tartományban fejtenek ki semlegesítő hatást. (Dold és Fontboté, 2002)

Rövidtávon a karbonátok pufferképessége jelentős, hosszútávon azonban a szilikátásványok mállását kísérő semlegesítő hatás érvényesül. Karbonátos közegben a Cu^{2+} , Pb^{2+} és Zn^{2+} ionok kevésbé vízoldható vegyületekké alakulnak, viszont oldatba mennek, ha a pH csökken. Az oxihidroxidok képződése esetén is csökkenthet az oldatban lévő Cd, Cu, Pb, Zn koncentrációja, hiszen ezek együttesen csapódnak ki.

Jelentős hatással bír a kémhatásvizsgálattal szabályzott másodlagos ásványképződés a nehézfémek eloszlására és terjedésére. A bázikus alapkőzetek mállása miatt a talajvíz kémhatása bázikus, ami a

szulfidos ásványok oxidatív mállásával járó pH csökkenést kompenzálhatja, így a kevésbé savas kémhatás mellett másodlagos ásványok – például Cu-Al-szulfát – válnak ki.

Vizsgálatok szerint geokémiai gát jöhet létre közvetlenül az aktív oxidációs zóna alatt, melyben lehet többek között goethit, gipsz, jarozit, melyek képződésért az e rétegben mérhető kevésbé savas kémhatás felelős. A nehézfémeket nagy mértékben visszatartja ez a geokémiai gát csapadékképződés jelenlétében, mivel rossz a vízvezető képessége, és ezáltal csökken a beszivárgás mértéke is.

A fémtartalmú közeg (bányameddő) fizikai, hidrológiai sajátosságai az oxigén advekción és diffúziós áramát határozzák meg. Intenzív esőzéskor a vízdoldható szulfátsókból vizes fázisba kerülnek és kimosódnak a nehézfémek. (Kovács, 2005)

Esős időszak esetén csökken az oldódási folyamatok intenzitása az ásványi szemcsék környezetében emelkedő pH következtében, míg száraz időszakban a szulfidos ásványok oldhatóságáért és így a nehézfémek mobilitásának növekedéséért a növekvő H^+ -koncentráció felel. (Brown és Hosseinipour, 1991)

A nehézfémek főként komplexek formájában vagy kolloidok felületén adszorbeáltan jelennek meg a nehézfém-tartalmú bányameddőkben. Főként a kémhatásviszonyok befolyásolják a felszíni vizekbe oldott formában bekerült nehézfémek adszorpcióját. Az adszorbeált fémkoncentráció nagyságrendekkel változik pH 1-2 egységnyi változás esetén. Úgy vélik, hogy a felszíni folyóvizek nehézfém-szennyezettséget bányavidékeken szilárd fázisú transzport okozza. (Kovács, 2005)

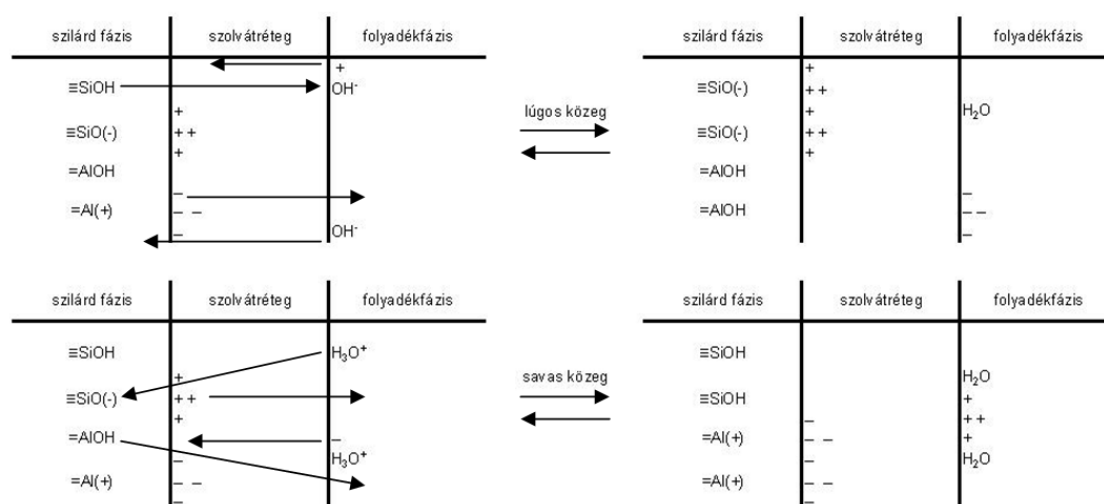
6 A talajszemcsék felületén végbemenő folyamatok

A talajkolloidok felületén anionok adszorbeálódhatnak, abban az esetben, ha pozitív töltésfelesleget mutatnak, vagy pozitív töltésű hely van a felületükön. Az anioncsere tanulmányozását nehezíti, hogy ezt a folyamatot általában sóadszorpció és kemoszorpció is kíséri, amelyeket nehezen lehet elkülöníteni. Ennek következtében ezeket a folyamatokat együttesen vizsgáljuk és *anionadszorpciónak* hívjuk. A sóadszorpció azt jelenti, amikor az elektromos kettős rétegben a kolloidok kifelé elektromosan semlegesnek mutatkoznak (izoelektromos pont), és az adszorbeált kationokhoz egyenértéknyi mennyiségű anion is csatlakozik. Ez a jelenség a kicserélődés folyamatát zavarja. A kemoszorpció azt jelenti, hogy az ionok az adszorpciós erőknél nagyobb kötési energiával kapcsolódnak a talaj alkotórészeihez. A kolloidok pozitív töltést csak az izoelektromos pont alatt, vagyis savas közegben nyerhetnek. Ebből következik, hogy a legtöbb kolloid esetében az anionmegkötés a savanyodással párhuzamosan jelentkezik.

Az anionadszorpciót vizsgálva a következőket állapíthatjuk meg:

- a szervesetlen kolloidok közül anionmegkötést főként a vas- és alumíniumoxihidrátok mutatnak az izoelektromos pH alatt
- agyagásványoknál az anionok az AlOH és FeOH gyökön kötődnek meg úgy, hogy a savas közegben lévő gyökök protont vesznek fel, majd a képződött AlOH_2^+ és FeOH_2^+ gyökök megkötik a sav anionját. Ez az anion kicserélhető.

Azokat a folyamatokat, mely során a protonleadásra képes gyökökből és ionokból kilép a proton (H^+ , illetve vizes oldatban H_3O^+), vagy az oldatból a kolloid protont vesz fel *protolitikus folyamat*nak nevezzük. Az OH^- ionok felvételével vagy leadásával járó jelenségeket szintén protolitikus folyamatoknak nevezzük. Ezen folyamatok hatására az adszorpcióval ellentétben nem csak a szolvárburokban történik változás, hanem a szilárd fázis és az adszorbeáló felület is megváltozik. Ez a folyamat nagyobb energia- és anyagátalakulással jár, vagyis hatásuk is nagyobb.



1. ábra A talajkolloid-modellen lejátszódó protolitikus folyamatok lúgos, ill. savas közegben
(Szerkesztve Stefanovics Pál: Talajtan, 1992 alapján)

Az 1. ábra bemutatja a protolitikus folyamatok hatására bekövetkező változásokat a részecskék felületén, amelyek a következők lehetnek:

- abban az esetben, ha a lúgos közeg OH^- ionjai a kolloidok protonleadásra képes gyökeiről vagy ionjairól elvonják a protonokat nő a felületen lévő negatív töltésű helyek száma, tehát nő a kationmegkötő képesség is.
- ha a pozitív töltésű helyekre lúgos közegben az Al -hoz kapcsolódva OH^- ionok épülnek be, a pozitív töltésű helyek száma csökken, vagyis az anionok megkötésére alkalmas helyek száma kevesebb lesz.

- a savanyú oldatból a protonfelvételre képes gyökök protont vesznek fel, és pozitív töltésű ionokat képeznek. Ennek eredményeképp az anionmegkötő képesség nő. Ez az oka, hogy a savas kémhatás fokozódásával nő az anioncsere szerepe.
- savas oldat hatására a talajkolloidok rácsán lévő negatív töltésű SiO^- ionok protont vesznek fel, és semleges SiOH -gyökké alakulnak át. Ez a kationadszorpcióra alkalmas helyek számának csökkenését eredményezi.

A talajkolloidokon lejátszódó protolitikus folyamatok tehát megváltoztatják a talajrészecske felületének tulajdonságait, a szolvátburokban lévő kationok és anionok arányát, és az abban lejátszódó változások hatnak a talajoldatra is. Megváltozik továbbá a talajrészecske töltése, így tehát befolyásolja a kolloid kicsapódását vagyis a vándorlás lehetőségét. (Stefanovics, 1992)

7 A vizsgált fémek bemutatása

Rudabányán a bányászat során keletkezett meddőhányókban tárolt maradék fémtartalom igen jelentős. Vizsgálataink során négy, igen nagy koncentrációban jelen lévő, az ivóvízkészletbe bekerülve toxikus hatást kifejtő fém elemzését végeztük el. Ezen fémek kémiai tulajdonságait, átlagos koncentrációit, határértékeit az alábbiakban ismertetjük.

7.1 Cink (Zn)

A cink olvadáspontja $419,58\text{ }^{\circ}\text{C}$, forráspontja $907\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fénye kékesfehér, többnyire rideg, a legillékonyabb fémek egyike, így igen könnyen olvasztható és szublimálható. Leggyakrabban oxidos formáját (ZnO) alkalmazzák az iparban. Ezen kívül gyakori vegyületei még: -klorid, -karbamátok, -szulfát, -ammónium-szulfát stb. Az élő szervezetek számára fontos, mivel minden szövetben megtalálható. Csaknem 200 cinktartalmú enzimet azonosítottak, mint például pepditáz vagy polimeráz. A szfalerit és cinkpát a fontos ércei közé tartoznak. Leginkább arzénal, vassal, kadmiummal és ólommal fordul elő.

Hazánkban talajbeli előfordulásának megengedett maximális koncentrációja $200\text{--}250\text{--}300\text{ mg/kg}$ a talaj adszorpciós kapacitásától függően. Szennyezetlen természetes talajban átlagosan 50 mg/kg cink található, de cinkolvasztók környékén ez az érték 1000 mg/kg -ot is elérheti. Ivóvízben a megengedett határértéke $0,2\text{ mg/l}$ és a tűrhető határérték $1,0\text{ mg/l}$. A talajvízben nagyobb koncentrációja mutatkozik meg ércbányák és feldolgozók környékén.

Vizsgálatok szerint az emberi szervezet károsodás nélkül elviseli a táplálékkal felvett $500\text{--}100\text{ mg}$ cinket. Cinkmérgezés esetében a hányás és hasmenésen túl akár halál is bekövetkezhet. (Takács, 2001)

7.2 Kadmium (Cd)

Két vegyértékű elem, mely forráspontja 765 °C, olvadáspontja 320,9 °C, híg salétrom és cc. kénsavban jól oldódik. A cinkhez hasonló tulajdonságokkal rendelkezik. A cinknél lágyabb, fehérebb és illékonyabb. Vízen nem oldódnak szulfidjai és oxidjai, míg több szerves vegyülete (-acetát, -klorid, -szulfát) is vízben jól oldódik. Az élő szervezetre toxikus hatással van. Többnyire a cinkércék tartalmazzák, hiszen tiszta kadmium ásványok nagyon ritkák, így a természetben egyedül nem található meg. Rendszerint a cinkhez kapcsolódik, így együttes előfordulásuk gyakori, de megtalálható még ólomércekben is.

A talajban megengedett maximális értéke hazánkban adszorpciós kapacitástól függően 1-2-3 mg/kg. Kevesebb, mint 1 mg/kg koncentrációja van a nem szennyezett területeknek, míg érc és ásványbányák közelében ez igen magas lehet (32-38 mg/kg). Felszíni vizeinkben osztálytól függően 0,1 - 1,0 – 2,0 – 5,0 és >5,0 µg/l az engedélyezett érték. Alacsony koncentrációja van a természetes szennyeztelen vizekben, mivel lebegő anyaghoz kötődik és üledékekben halmozódik fel. Az emberi szervezetbe került túlzott kadmium mennyiség komoly szervi megbetegedéshez vezethet, súlyos esetben halált is okozhat. (Takács, 2001)

7.3 Ólom (Pb)

Az ólom olvadáspontja 327 °C. Kettő illetve négy vegyértékű. Puha fém, késsel faragható. Vízben oldhatatlan és vegyületei mérgezőek. Fő szerves vegyületei a tetrametil- és a tetraetil ólom. Az ólom fontos ércei közé tartozik a cerrusit és galenit.

Magyarországon 100 mg/kg a maximális koncentráció értéke. Szennyezett terület talajfelszínén átlagban 20 mg/kg, ólomhányák és feldolgozók közelében 20 g/kg. Hazánkban az ólom ivóvízbeli határértéke 0,05 mg/l. Felszíni vizeinkben osztálytól függően előírt határértékek: 5, 20, 50, 100 >100 µg/l. Az ólom nem csak a növényekre és állatokra van káros hatással, hanem az emberi szervezetben is számos mérgező hatása ismeretes, mely halálhoz is vezethet. (Takács, 2001)

7.4 Réz (Cu)

A réz mind az emberek és mind az állatok és növények számára fontos. Hőt és elektromosságot jól vezet, félnemes, jól nyújtható vörös fém. Főbb ércei a malachit, kalkopirit és kuprit.

Hazánkban a talajban engedélyezett réztartalom 74-100 mg/kg az adszorpciós kapacitástól függően. Szennyeztelen talajban átlagban 15-20 mg/kg koncentrációja van. Fémolvasztók környezetében a talaj réztartalma igen magas. Felszíni vizeinkben osztálytól függően előírt határértékek: 5, 10, 50, 100 >100

µg/l. Túlzott réztartalom jelenléte a szervezetben szervi megbetegedésekhez és halálhoz is vezethet. (Takács, 2001)

8 Szekvenciális kioldási vizsgálatok

Az atomspektroszkópai módszerekkel mintegy 70 elem minőségi és mennyiségi analízise elvégezhető az ultraibolya és látható fény tartományban. Rudabányán a bányászat hosszú ideig fennállt, a bányatértségben számos meddőhányót hoztak létre. A bányászati nyersanyag a termelés során nem nyerhető ki teljes mértékben, a meddőben, vagyis a bányászati hulladékban is jelentős mennyiségben maradt ezen fémekből, így igen fontos a kioldási vizsgálatok elvégzése. A kioldás eredményeként kapott oldatokat atomabszorpciós spektrométerrel vizsgálva megállapítható a meddők maradék fémtartalma, még az akár igen kis mennyiségben jelen lévő fémek kimutatása is lehetővé válik, mivel a módszer kimutatási képessége igen jó, ppm-ppb nagyságrendű. (Kristóf, 2010)

8.1 A kioldási sor összeállítása

A kioldási sorok összeállításánál figyelembe vettük, hogy a választott frakciók különféle környezeti hatásokban legyenek érintettek. Az alábbi összeállítást alkalmaztuk méréseink során:

1. *Kicserélhető frakció:* A kicserélhető fémek a felületen elektrosztatikusan kötöttek a talaj negatív töltésű komplexeihez. Ezen fémek kioldása véghezvihető kationokkal ioncsereként (pl. Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^3). Erre alkalmas semleges sók például a MgCl_2 vagy NH_4OAc . A szakirodalmakat tanulmányozva látható, hogy különböző szerzők eltérő módon végezték a kicserélhető fázis vizsgálatát. Tessier szerint a kivonás 1 g mintából 8 ml 1 M nátrium-acetáttal érhető el pH 8,2-n, vagy 8 ml 1M MgCl_2 alkalmazásával, pH 7 esetén. A kioldáshoz 1 órán keresztül folyamatos keverést biztosított. Hall szintén nátrium-acetátot alkalmaz a kicserélhető fémek kioldása során, 1g mintához 20 ml 1M nátrium-acetátot ad, majd pH 5-re állítja. Majd 6 óra rázás és 5 ml víz hozzáadása után centrifugálja, majd a szuszpenziót 30 ml-re egészíti ki. Az Ure által preferált reagens a ammónium-acetát (1M, pH7). Az acetát alkalmazásának oka, hogy fémkomplexbépző ereje megakadályozza a kioldott ionok visszakötődését illetve kicsapódását. (Tessier, 1979; Ure, 1996 és Hall, 1996)

A mi kioldási összeállításunkban a mintához 20 ml MgCl_2 -t adtunk (pH 7). A bemért mintatömegek 2 g és 0,2 g voltak. Látható, hogy két, eltérő tömegű mintát alkalmaztunk, amelyek között egy nagyságrendnyi különbség van, azonban ugyanannyi oldószert adtunk hozzá. Ennek célja, hogy a kisebb tömegű mintában biztosan maradjon oldószer feleslegben nagy elemkoncentráció esetén is, míg kis koncentrációk esetén, a nagyobb tömegű mintából kimutatható legyen az adott elem. Ugyanezt az eljárást alkalmaztuk a többi kioldási lépcsőben is.

2. *Karbonáthoz kötött frakció:* A karbonátokhoz kötve jelentős mennyiségű fém lehet jelen a meddőben. A legtöbb nehézfém karbonát fázisban nátrium-acetát segítségével kioldható. Tessier és Ure is nátrium-acetátot alkalmazott a karbonáthoz kötött fémek kioldására, pH 5 mellett, melyet ecetsavval állítottak be. A folyamat alapja, hogy a nátrium-acetát sav hidrogénje kiszorítja a fémeket az erősen kötött szerkezetekből is. (Tessier, 1979 és Ure, 1996)

Méréseink során 2 g illetve 0,2 g meddőmintához 20 ml nátrium-acetátot (pH 5) adtunk.

3. *Szerves anyaghoz kötött frakció:* A fémek különböző formában kötődnek a szerves anyagokhoz: élő organizmusokban, törmelékekben, ásványi részecske bevonataként, stb. A szerves anyagok komplexképző tulajdonsága jól ismert, mint ahogy a bioakkumuláció jelensége is bizonyos élő organizmusokban. Természetes vizekben oxidatív körülmények között a szerves anyag degradálódhat, ami az oldható fémek kioldódásához vezet. A fémek kioldására lúgok alkalmatlanok, mivel a fémek magas pH-n kiválnak. Tessier 1 g mintához 3 ml 0,02 M HNO_3 -at és 5 ml 30%-os H_2O_2 -ot adott, majd pH 2-re állított HNO_3 segítségével. Az elkészült szuszpenziót $85 \pm 2^\circ\text{C}$ -ra melegítette 2 órán keresztül folyamatos keverés mellett. Lehűlés után további 3 ml 30%-os H_2O_2 -ot adott a mintához, majd újra az előzőekben megadott hőmérsékletre melegítette 3 órán keresztül szakaszos keveréssel. Az ismételt lehűlés után 5 ml 3,2M ammónium-acetátot adtak a mintához. Az ammónium-acetát hozzáadása megakadályozza a kioldott fémek adszorpcióját az oxidált üledékre. Ure szintén 30%-os H_2O_2 -ot, valamint ammónium-acetátot alkalmazott mérései során (Tessier, 1979 és Ure, 1996)

Kioldásunk összeállítása során a szerves anyaghoz kötött frakció esetén mi is a fent vázoltakhoz hasonló eljárást alkalmaztunk. 1 g illetve 0,1 g mintához 5 ml 2 mol/l HNO_3 -at, 8 ml H_2O_2 -ot és 5 ml 3,2 M ammónium-acetátot adtunk. Tessierrel ellentétben azonban mi egyszerre adtuk hozzá az összetevőket, mivel mi a kioldás időbeli elhúzóására voltunk kíváncsiak főként.

4. *Szulfidhoz kötött frakció:* A szulfidokhoz kötött fémtartalom már nem tartozik a mobilizálható elemtartalomba, ez természetes folyamatok során nem oldódik ki.

A szulfidok feloldását Hall KClO_3 és HCl keverékével végezte (Hall, 1996). Ugyanezt a kioldást alkalmazta Dold is (Dold, 2002). Az általunk használt keverék 1 g illetve 0,1 g bemért minta esetén 750 mg KClO_3 és 15 ml 15M HCl .

A szakirodalomként felhasznált cikkekben a szerzők az oldószer hozzáadása után egyes kioldási fázisokban a mintákat melegítették, rázták illetve keverték egy megadott időtartamig, majd leszűrték és kiszáritották azokat. A következő kioldási lépcsőben ezeket a mintákat használták fel újra, és így tovább az összes lépcsőn át. Esetünkben azonban – figyelembe véve azt, hogy a fémek kioldódása időben elhúzódozó folyamat – a fő szempont a kioldás időbeliségének követése volt, vagyis az elkészített szuszpenziókból több időpontban vettünk mintát. Így azonban a fentebb leírt módszert nem

tudtuk alkalmazni, minden kioldási lépcsőben új mintát használtunk és a szuszpenziót állni hagytuk, majd azokat 1, 5, 12 és 50 nap elteltével mintáztuk. A mintázást pipettával végeztük, 1 ml-t vettünk a mintára töltött oldatokból, amely már tartalmazta a kioldott anyagokat is. A későbbiekben ezt a levett oldatot vizsgáljuk az atomabszorpciós spektrométer segítségével, megfelelő hígítás után.

Az összeállított kioldási sorban az egyes lépcsők egyre agresszívbak, minden előtte lévő fázist oldanak. A fent említett cikkekben a minták következő lépcsőben történő újrafelhasználása által tehát az egyes kioldási lépcsőkben csak az adott, ténylegesen ahhoz a fázishoz kötött fémtartalmat kaptuk meg, míg az általunk elvégzett kísérletek során az adott fázis fémtartalmát és az összes előtte lévő kioldás fémtartalmát összesítve. Példaként említve, a szakirodalmak szerinti kioldásnál a szerves anyaghoz kötött kioldásnál mért fémtartalom a ténylegesen ahhoz a frakcióhoz kötött fémtartalom, míg az általunk elvégzett mérés során kapott szerves anyaghoz kötött fémtartalom tartalmazza a kicserélhető, és karbonát kötött fázisok fémtartalmát is. A két módszer azonban könnyen összehangba hozható, ha, az előző példán szemléltetve, a szerves anyaghoz kötött fázis mért fémtartalmából rendre kivonjuk az előző fázisokat.

A meddőről származó mintákat 105 °C-on tömegállandóságig szárítottuk, majd a homogenizálás után mozsárban porítottuk és leszitáltuk. A legjobb kioldás a lehető legnagyobb fajlagos felületű mintákon vihető végbe, így a továbbiakban csak a 0,2 mm alatti frakciót használtuk fel vizsgálatunkhoz. Ez a frakció tartalmazza az agyagfrakciót is, így az aprított és leszitált minta fajlagos felülete megfelelően nagy a kioldási vizsgálat sikerességéhez. Az így előkészített mintához adtuk hozzá a fent leírt oldószereket, melynek összefoglalása az 2. táblázatban látható.

2. táblázat A különböző frakciók kivonásához használt oldószerek
(A szerzők saját szerkesztése)

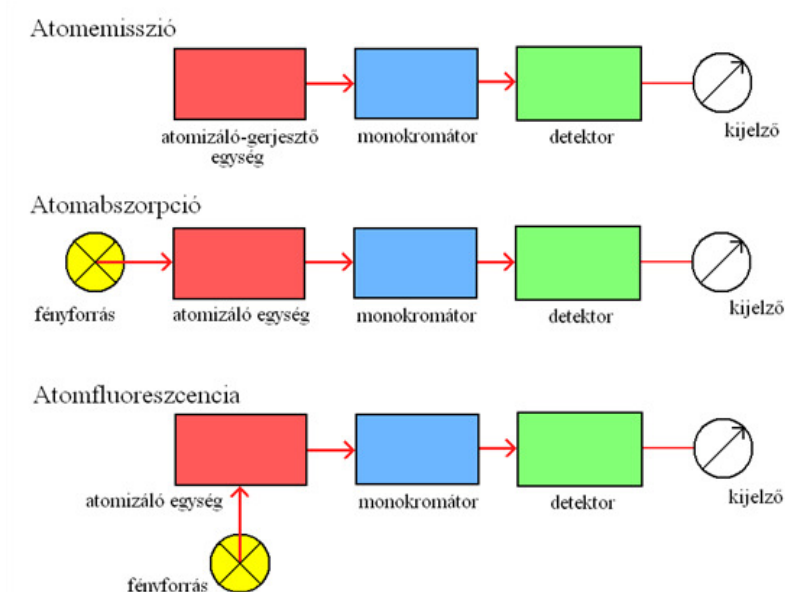
*:nátrium-acetát, **:ammónium-acetát

Frakciók	Oldószerek
Víz oldható	50 ml desztillált víz; pH 7,0
Kicserélhető	20 ml MgCl ₂ ; pH 7,0
Karbonáthoz kötött	20 ml NaOAc*; pH 5,0
Szerves anyaghoz kötött	5 ml 2 mol/l HNO ₃
	8 ml H ₂ O ₂
	5 ml 3,2 mol/l NH ₄ OAc**
Szulfidhoz kötött	750 mg KClO ₃
	15 ml 15 M HCl

8.2 Az atomabszorpciós spektrométer

Az egyik legelterjedtebb műszeres analitikai módszer az atomabszorpciós spektrometria. A vizsgálat elvégzéséhez a mintában jelenlévő vizsgálni kívánt elemeket szabad atomokká kell alakítani, melyet

atomizációnak nevezzük. E folyamat során a minta elpárolog és termikus disszociációja révén atomi gőzök keletkeznek. Ezt elvégezhetjük különböző hőmérsékletű lángokkal (1700-3200 °C), elektromos ívvel (4-5000 °C), szikrával, plazmával (6-8000 °C) illetve nagy hőmérsékletű grafitcsőben. Három féle módszert alkalmazhatunk aszerint, hogy hogyan szerzünk adatokat a szabad atomok minőségéről és mennyiségéről. Ezek az atomemissziós, atomabszorpciós és atomfluoreszcens módszerek. A módszerek elvi vázlatát a 2. ábra mutatja be. (Httpl és Kristóf, 2000)



2. ábra Az atomemissziós, atomabszorpciós és atomfluoreszcens spektrométerek elvi vázlata

(Forrás: Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria)

Az *atomemissziós spektrometriában* a vizsgált elem atomjait (ionjait) állítjuk elő termikus vagy elektromos energia segítségével. A gerjesztett atomok által kisugárzott fény színekéből megállapítható az adott elem minősége a jellemző hullámhosszak alapján.

Az *atomfluoreszcens spektrometriában* szintén alapállapotú szabad atomokat állítunk elő. Ezeket gerjesztjük a vizsgált elemre jellemző hullámhosszúságú fénnel, majd mérjük az e fénnel gerjesztett atomok által kibocsátott fluoreszcens fény relatív intenzitását. Ez az érték arányos az adott elem koncentrációjával.

A méréseink során is alkalmazott *atomabszorpciós spektrometria* alapelve a vizsgálandó elem alapállapotú szabad atomokká alakítása. Az így létrejött atomgőzön egy meghatározott, a vizsgált elemre jellemző hullámhosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül, és mérjük a fényintenzitás csökkenését. Ez az intenzitás csökkenés egyértelmű kapcsolatban áll a fényelnyelést okozó atomok koncentrációjával. Abszorbanciának a fényintenzitás csökkenésének jellemzésére szolgáló mérési adatot nevezzük. Az abszorbancia tehát nem más, mint az adott hullámhosszon mért „ I_0 ” kezdeti

fényintenzitás és az elnyelő közegen történő áthaladás utáni „I” csökkent fényintenzitás hányadosának tízes alapú logaritmus. (Http1)

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon * b * c$$

- Ahol - **A** az abszorbania
- **I₀** a kezdeti fényintenzitás
 - **I** a csökkent fényintenzitás
 - **ε** a vizsgált alkotó abszorbania együtthatója
 - **b** az abszorbeáló közeg átlagos vastagsága
 - **c** a koncentráció

8.2.1 A lángatomizáció

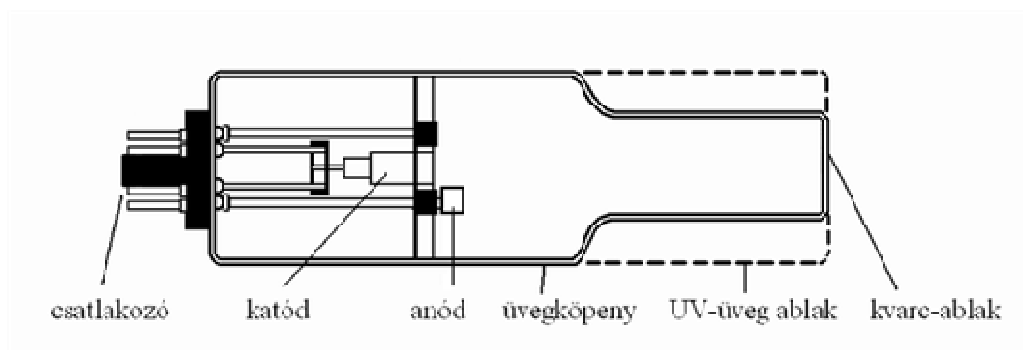
Az elemzés fő lépése a vizsgálandó elem alapállapotú szabad atomokká alakítása. A minta kémiai kötéseit tehát fel kell szakítani, így a vizsgált elem alapállapotú atomgőzei keletkeznek. Ezt nagy hőmérsékleten és megfelelő kémiai környezetben érhetjük el, melynek legrégebben alkalmazott közege a láng. A láng alkalmazása laboratóriumi körülmények között viszonylag egyszerű, valamint olcsón nagyhőmérsékletű tér létrehozására alkalmas.

Az égőfejen tartósan égő láng két folyamat eredményeként alakul ki: az éghető gáz kiáramlása az égőfejen, valamint az ezzel ellentétes folyamat, amely a kiáramlással ellentétes irányba hat. Ha a kiáramlási sebesség jóval meghaladja az égési sebességet, a lángot a kiáramló gázok elfűjják. Ha azonban az égési sebesség nagyobb, mint az égő résein történő gázkiáramlás, akkor az égés az égőfejen keresztül behatol abba a térbe, ahol a gázokat keverjük, és a keverék berobban. A láng biztonságos égésének feltétele, hogy a gáz kiáramlási sebessége kis mértékben haladja meg az égés sebességét.

A lángatomabszorpciós spektrometriában szinte kizárólag levegő és acetilén gázt használnak, bizonyos elemeknél (pl. arzén) kiegészítve ezt dinitrogén-oxid gázzal. E módszer alkalmazása esetén réses, lamináris áramlású (3. ábra) gázégőt alkalmaznak. Az égőfejen 5-10 cm hosszúságú, 0,4 – 2 mm szélességű rést hoznak létre, amelynek középvonala egybeesik a megvilágító fénynyaláb tengelyével. Ezzel az analitikai érzékenység és a kimutatási határ javítható.

8.2.2 Az üreghatód lámpa

Az üreghatód lámpa (5. ábra) régi neve a vájtkatód lámpa, melynek töltőgáza 100-500 Pa nyomású argon vagy neon. A lámpa ablaka Pyrex üveg, ultraibolya tartományban kavarcablak. A lámpa anódja volfram lemez gyűrű vagy zászló alakban, a katód hengeres furatos, belső átmérője 2-5 mm amely a vizsgálni kívánt elemből készül. Így tehát minden elem analíziséhez külön lámpa szükséges. A lámpákat 100-300 volt feszültségen üzemeltetik, a fűtőáram nagysága általában 5-20 mA. Az utóbbi időben megjelentek a multieleemes lámpák, amelyek több fém ötvözetéből készült katóddal rendelkeznek, vagyis egyidejűleg több fém meghatározása lehetséges vele. Az ilyen lámpák élettartama azonban az eltérő párolgási viszonyok miatt korlátozott. (Http1)

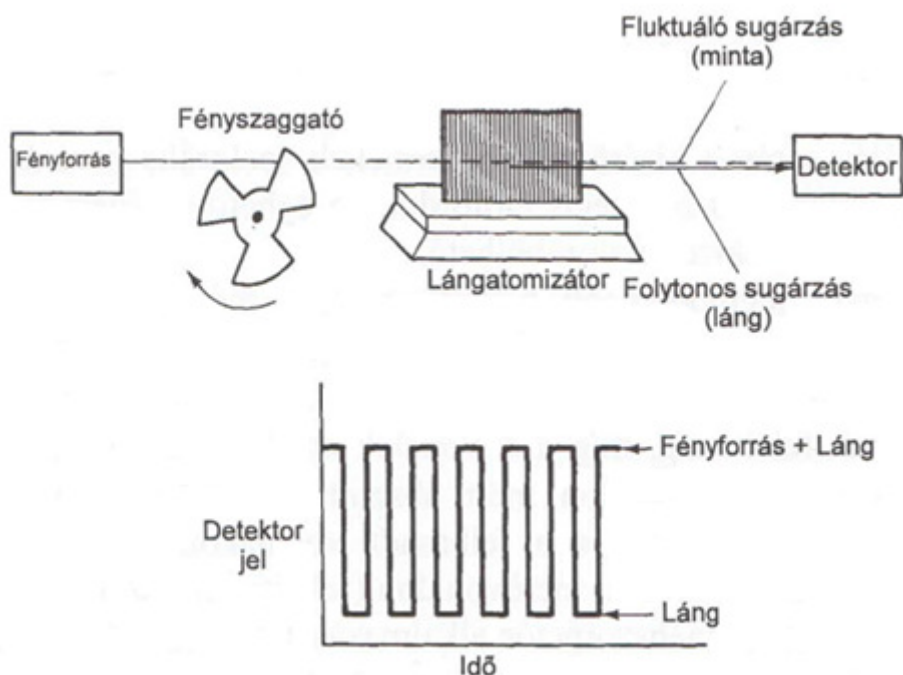


5. ábra Az üreghatód lámpa

(Forrás: Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria)

8.2.3 Monokromátor

A monokromátorok alkalmazására szükség van, mivel a lámpa töltőgázának és a minta egyéb részeinek jelei is a detektorba juthatnak. A monokromátor feladata a hullámhossz elkülönítése. A jel intenzitása azonban nemcsak a meghatározandó atom elnyelésétől, hanem emissziójától is függ, mivel a minta atomjainak egy része termikusan gerjesztődik, és emittál, így az üreghatód lámpa fényét moduláljuk. A moduláció segítségével elkülöníthető a forrásból és a lángból jövő (azonos hullámhosszú) sugárzás. A lámpa fénye egy állandó frekvenciájú, fluktuáló jelet bocsát ki a moduláció hatására, így a detektorba egy alternáló jelet (forrásból a mintán áthaladó sugárzás) és egy folyamatos jelet (atomforrás emissziója) jut. A váltóáramú jelet leválasztva az egyenáramúról megkapjuk az abszorpciós jelet. A moduláció elvégezhető elektronikusan úgy, hogy a vájtkatód lámpára váltófeszültséget kapcsolnak, amely periodikusan ki-be kapcsolja azt, illetve mechanikai úton, fényszaggatóval. A fényszaggató működését a 6. ábra mutatja be. (Http1)



6. ábra A háttérsugárzás leválasztása mechanikus jelmodulálással

(Forrás: Dr. Kristóf János: Kémiai analízis II.)

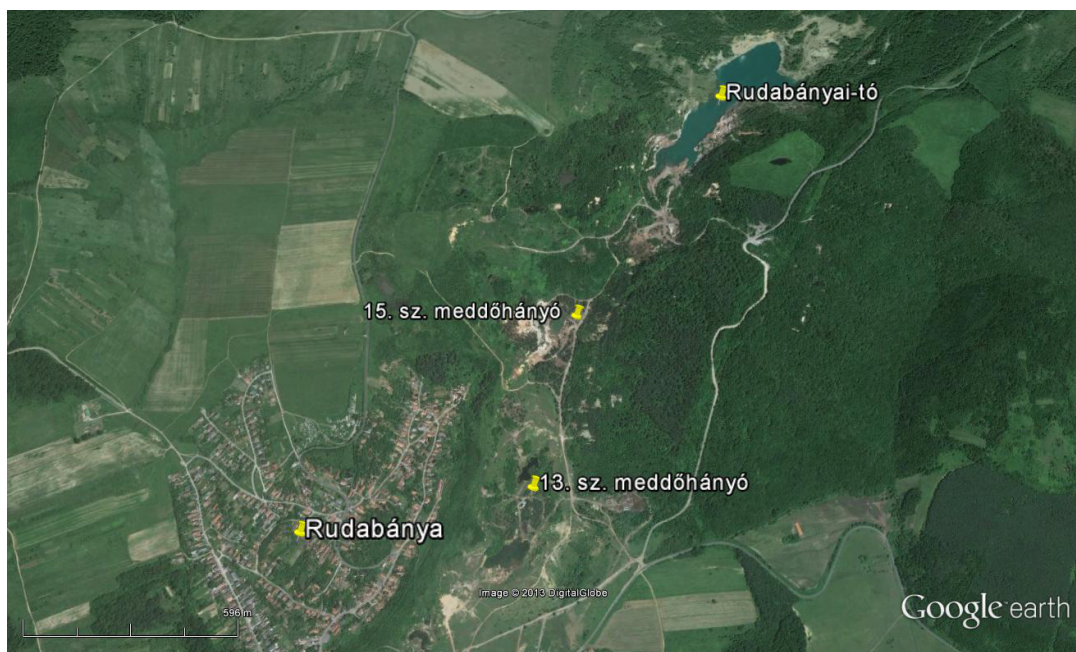
8.2.4 Mintabeviteli módszer

A fő teljesítőképességi mutatók, mint például az érzékenység, pontosság, kimutatási határ, döntően a mintabevitel sebességétől, hatásfokától, időbeli állandóságától függnének. Igen fontos, hogy ezek a jellemzők a kalibráló sorra és a mintára tökéletesen megegyezzenek. Az oldatok bevitelénél könnyű biztosítani a homogenitást, fő szempont tehát, hogy jól ellenőrizhető módon, egyenletes sebességgel, reprodukálhatóan kell bevinni a lángba. A megoldást az oldatporlasztás jelenti. Ennek során a folyadékot igen kis cseppméretű nedves aeroszollá alakítjuk, majd ezt a ködöt a gázárammal egyenletes ütemben tudjuk a lángba szállítani. (Http1)

8.3 Mintavételi helyek

Vizsgálataink során a 13. és a 15. meddőhányóról származó minták elemzését végeztük el. Az 7. ábra a terület áttekintő térképét, míg a 8. ábra a mintavételi pontok pontos elhelyezkedését mutatja.

Az 1., 2., és 3. számú minták a 15. meddőhányó oldalfaláról származtak, az 1. minta a meddőhányó aljáról, a 2. minta a közepéről, a 3. minta pedig a tetejéről. Mintavétel történt továbbá a meddőhányó mellett elhelyezkedő kis tó iszapjából is. Az 1/1 jelzésű minta a 13. meddőhányóról származik.



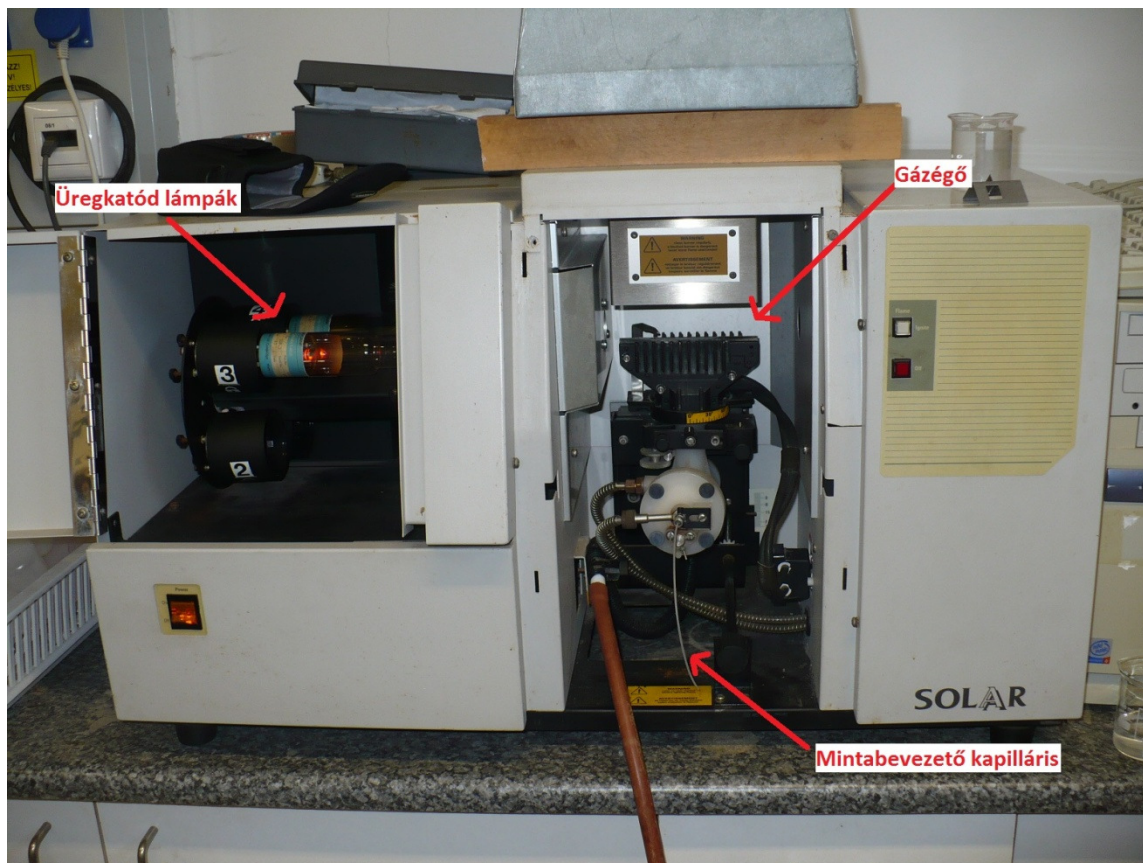
7. ábra A terület átnézeti térképe
(Forrás: Google earth)



8. ábra A mintavételi pontok elhelyezkedése a 15. meddőhányón
(A szerzők saját felvétele)

8.4 Mérési eredmények

Méréseinket a Miskolci Egyetem Környezetgazdálkodási Intézetének Víz-kémiai laboratóriumában, UNICAM 929 AA Spectrometer típusú atomabszorpciós spektrométer (9. ábra) segítségével végeztük el.



9. ábra Unicam 929 AA Spectrometer
(A szerzők saját felvétele)

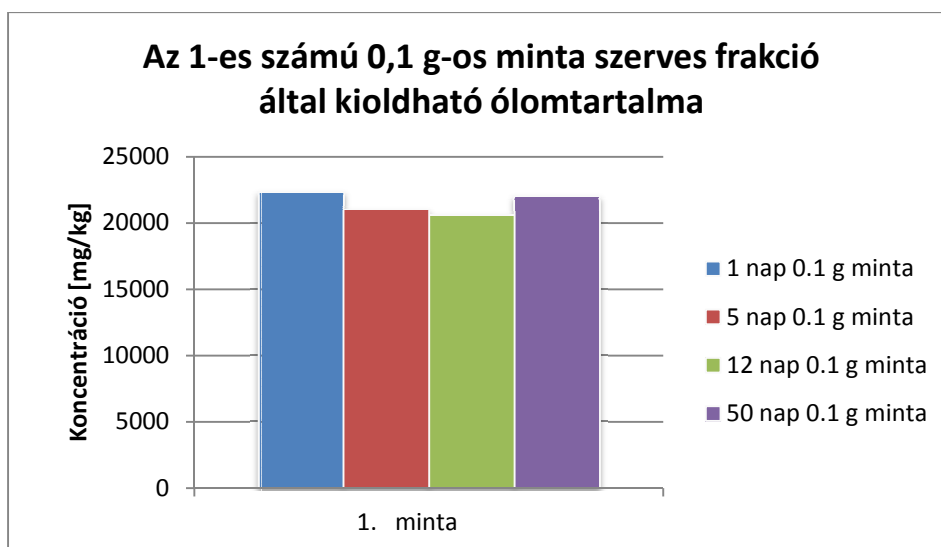
A vizsgált elemek a következők: Cd, Cu, Pb, Zn. A mérés eredményeként az adott elem koncentrációját mg/l-ben kaptuk meg, majd átszámítottuk mg/kg-ba. Ez az érték megmutatja, hogy 1 kg talajmintában hány mg található meg az adott fémből.

A kioldott fémeket tartalmazó oldatban az elemek koncentrációja olyan nagy lehet, hogy a koncentráció atomabszorpciós spektrométerrel történő meghatározása igen pontatlan. Ha vizsgálandó fém olyan nagy mennyiségben tartalmazza, hogy az telíti a lángot, akkor a lámpa által kibocsátott fény nem jut át a láng másik oldalán lévő detektálóra. Ennek elkerülése érdekében az oldatot hígítani kell, a mérendő atom koncentrációjától függően 10, 100 vagy 1000-szeres hígítást alkalmaztunk. Az adatok kiértékelése során azonban igen körültekintően kell eljárni, mivel a hígítások során túl is hígíthatjuk az elemkoncentrációt. Ebben az esetben a kimutatási határ alatti koncentrációkat mérhetünk, amelyek igen pontatlanak. Ezt a mérési hibát az eredeti koncentrációra való átszámítás

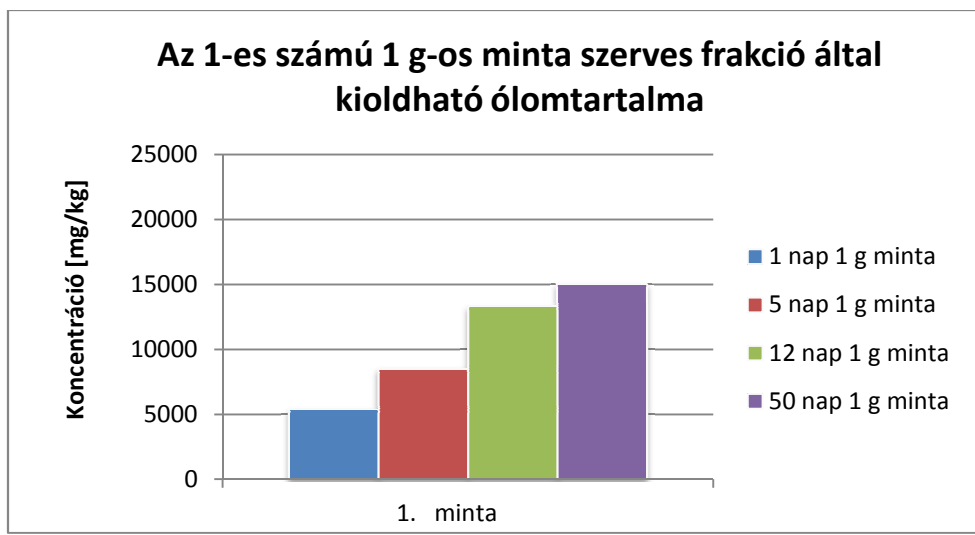
során nagyságrendekkel felnagyítjuk, ami már komoly problémát okozhat az eredmények pontosságát illetően.

Az eltérő mintatömegek használatának egyik oka éppen ennek kiküszöbölése, mivel a 0,1 g-os, illetve a 0,2 g-os mintákból kioldott fémek koncentrációja olyan kicsi lehet, hogy az már a kimutatási határ alatt van. Ebben az esetben azonban az 1 illetve 2 g-os mintákból a jelentősen nagyobb tömeg miatt – ha az adott anyag megtalálható a mintában – mérhető mennyiségű fémnek kell kioldódnia. Az eltérő mintatömeg alkalmazásának másik fontos oka, hogy a nagyobb tömegű minták esetében az oldószer teljes egészében felhasználhatja a minta még a kioldás befejeződése előtt, tehát a minta egy részében lévő fém az adott fázishoz kötve marad. A kisebb tömegű minták esetében az oldószer már biztos, hogy feleslegben lesz.

Ezt az esetet figyeltük meg például az ólom esetén szerves anyaghoz kötött kioldásnál, melyet a 10. ábra és az 11. ábra mutat be. A 0,1 g-os minták esetében jóval nagyobb koncentráció figyelhető meg (≈ 22000 mg/kg), amely már az első nap beállt, vagyis a kioldás 1 nap alatt teljesen végbement. Az 1 g-os minták esetében ez a folyamat a kevés oldószer miatt elhúzódik, a koncentráció még az 50. napon sem éri el a valós koncentrációt, 50 nap eltelte után is csak ≈ 15000 mg/kg-os koncentrációt mértünk.

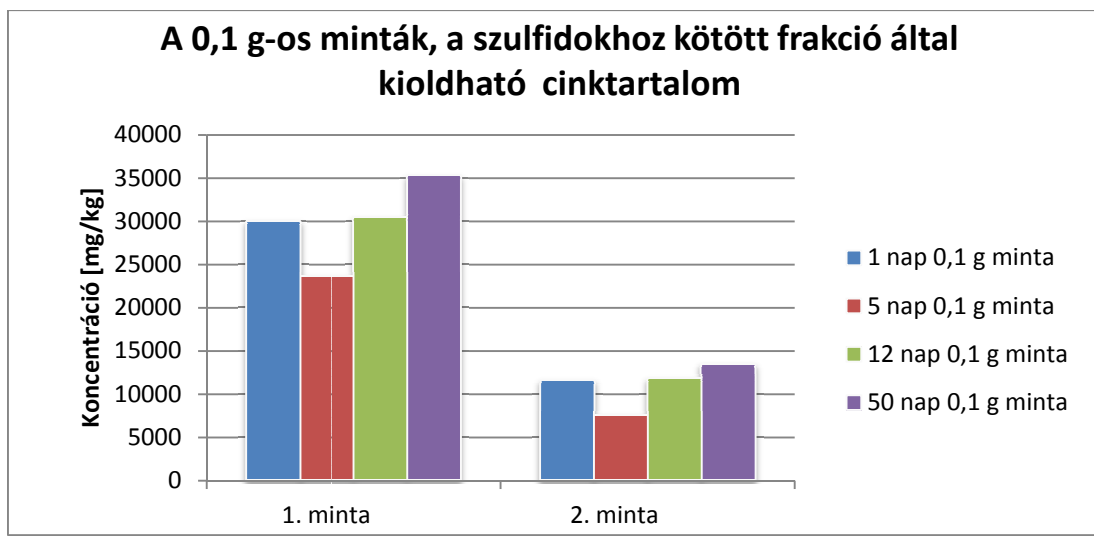


10. ábra Az 1-es számú 0,1 g-os minta szerves frakció által kioldható ólomtartalma
(A szerzők saját szerkesztése)

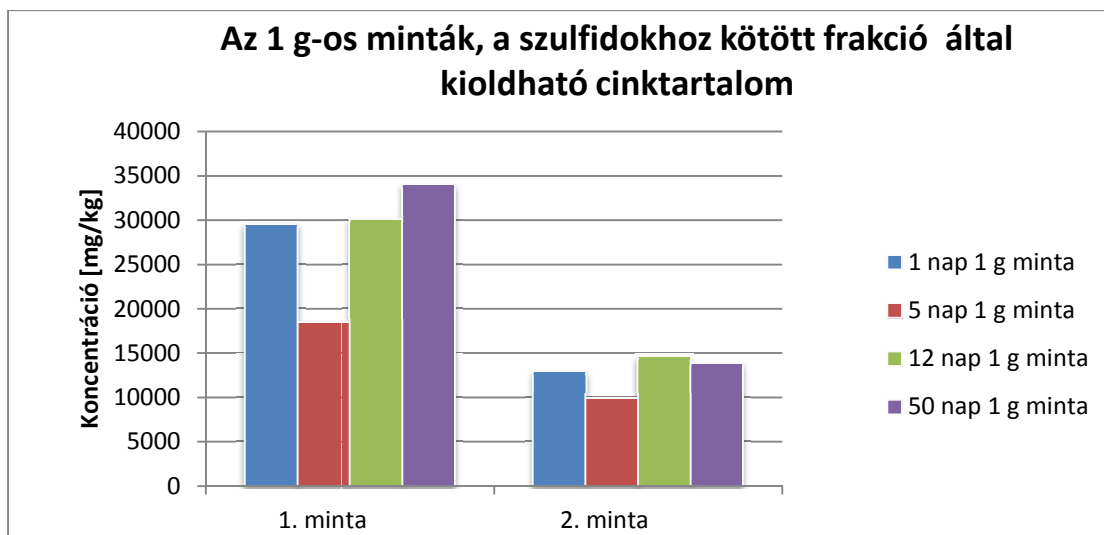


11. ábra 1-es számú 1 g-os minta szerves anyaghoz frakció által kioldható ólomtartalma
(A szerzők saját szerkesztése)

Bizonyos esetekben azonban ez a jelenség nem figyelhető meg, az oldószer a nagyobb tömegű minták esetén is elegendő. Ezt a 12. ábra és a 13. ábra mutatja be. A 0,1 g-os és az 1 g-os minták kioldása csaknem teljesen megegyezik, vagyis ebben az esetben az eltérő mintatömegek nem okoznak eltérést a mért koncentrációban. Látható, hogy az 5 napnál mért koncentráció minden esetben kisebb, mint az 1 napos értékek. Ennek oka feltételezhetően az, hogy a már kioldódott cink a pH és koncentráció változás hatására visszakötődik. További kísérletek elvégzését tervezzük gyakoribb mintavétellel, valamint a pH mérésével, hogy a lejátszódó folyamat pontosan meghatározható legyen.

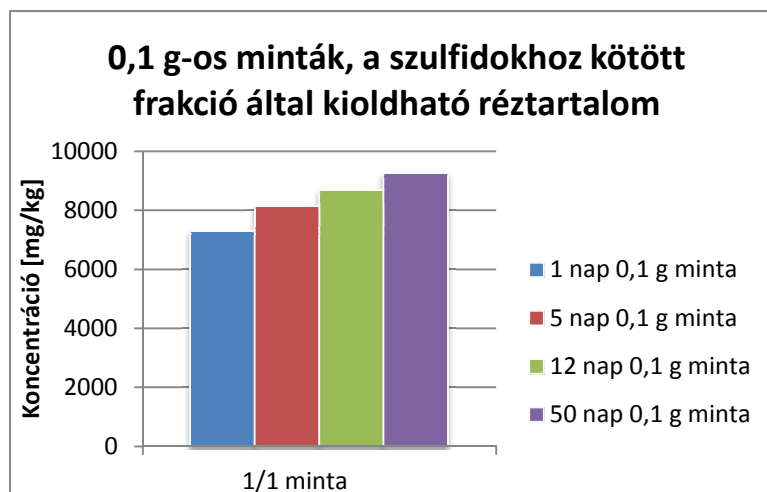


12. ábra A 0,1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható cinktartalom
(A szerzők saját szerkesztése)

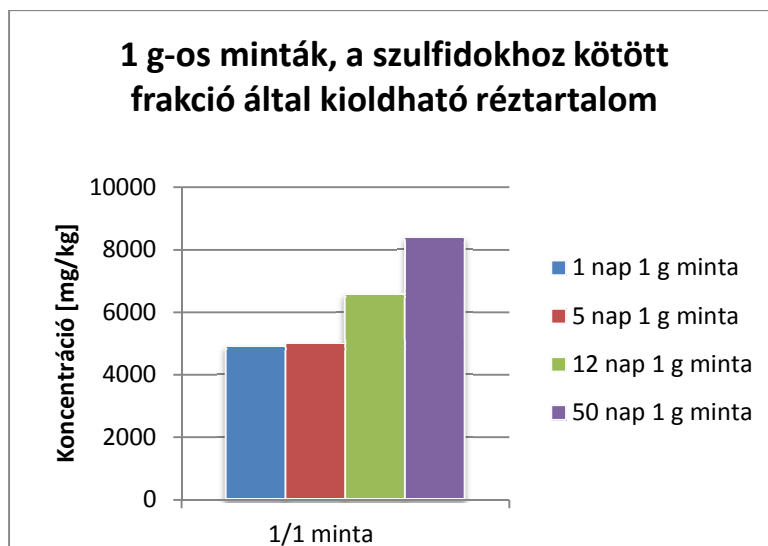


13. ábra Az 1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható cinktartalom
(A szerzők saját szerkesztése)

A szulfidokhoz kötött réztartalom kioldása esetén egyértelműen látható, hogy a kioldási idő növelésével egyre nő a kioldott anyag mennyisége, mely annak köszönhető, hogy a kioldás egy időben elhúzódó folyamat. (14. ábra és 15. ábra) Megfigyelhető továbbá, hogy ebben az esetben is van különbség a kioldott anyag mennyiségének tekintetében az eltérő tömegű minták között, a kisebb tömegű mintában nagyobb a kioldott réz koncentrációja. Ez szintén alátámasztja azt, hogy a nagyobb tömegű minta az oldószer teljes egészében felhasználta, nem volt elég ahhoz, hogy az összes benne kötött rézet kioldja.

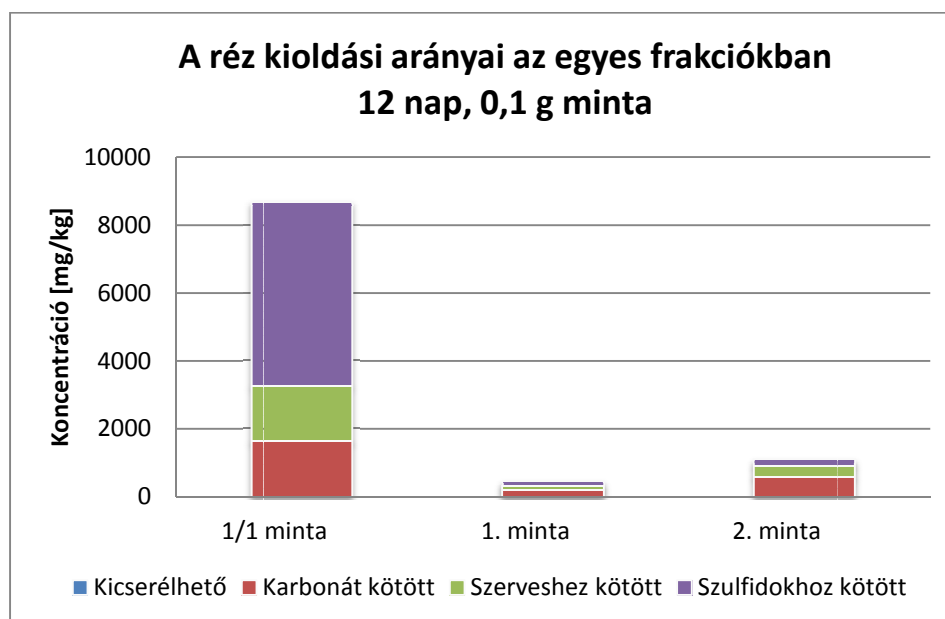


14. ábra 0,1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható réztartalom
(A szerzők saját szerkesztése)



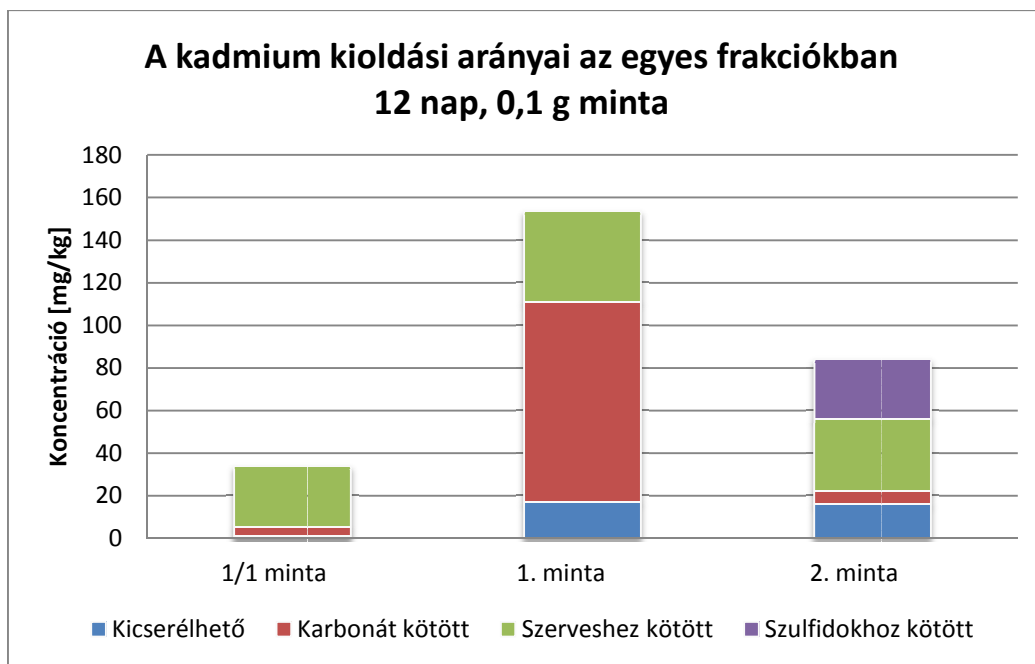
15. ábra 1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható réztartalom
(A szerzők saját szerkesztése)

Az eddig bemutatott eredmények esetén az adott fázisból nem vontuk ki az előtte levő fázisokat, tehát például szulfidok esetén ezek az értékek az összes, az előtt lévő frakcióból kioldódó fémet is tartalmazzák. A továbbiakban azonban bemutatjuk, hogy a teljes kioldásból mennyi az egyes frakciókhoz kötött fémtartalom.



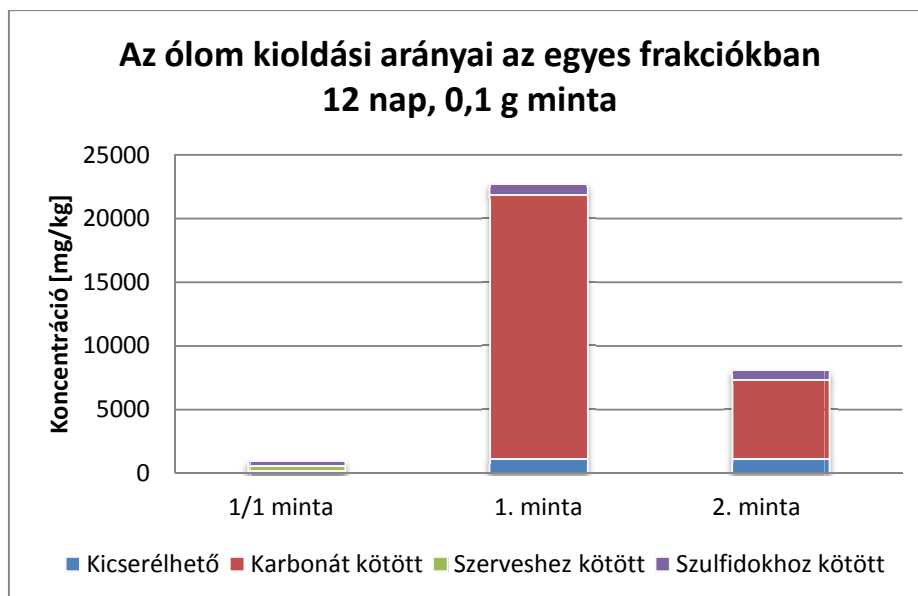
16. ábra A réz kioldási arányai az egyes frakciókban
(A szerzők saját szerkesztése)

A réz kioldási arányait a 16. ábra mutatja be. Kicserélhető formában egyik mintában sem található meg. Legnagyobb koncentrációban az 1/1-es mintában van, azon belül főként szulfidokhoz kötve jelenik meg. Az 1. és 2. mintában ennél jóval kisebb mennyiségben található meg, melynek a három frakció közötti eloszlása viszonylag egyenletes.

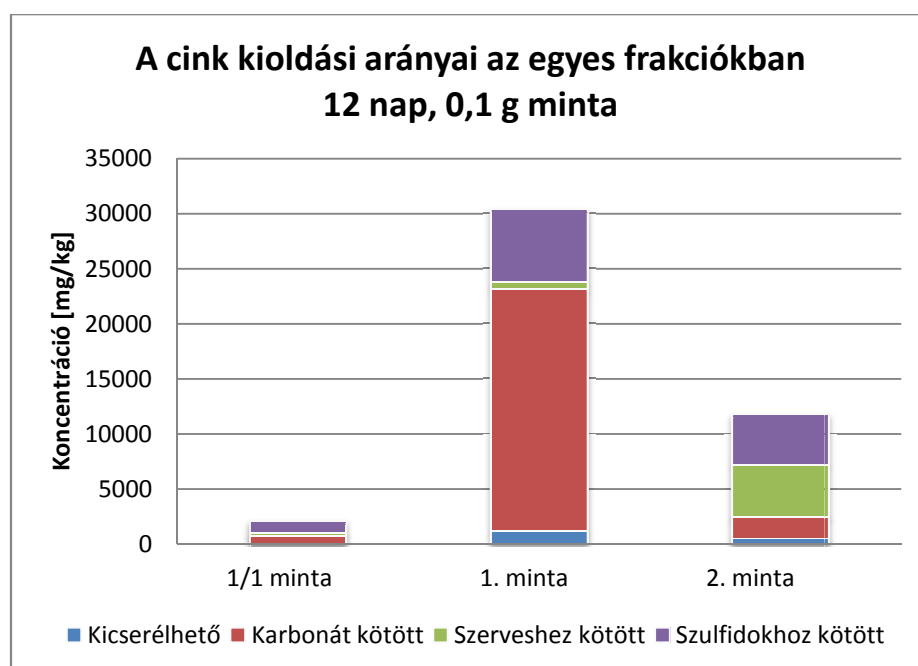


17. ábra A kadmium kioldási arányai az egyes frakciókban
(A szerzők saját szerkesztése)

A kadmium esetében látható (17. ábra), hogy a kicszerélhető formában jelenlévő kadmium az 1/1 minta esetében elhanyagolható, azonban az 1. és 2. minta tartalmaz ilyen formában kötött kadmiumot. Karbonátokhoz kötve az 1. mintában jelentős csak, míg viszonylag nagy mennyiségben tartalmazza mindhárom minta szerves anyaghoz kötött formában. A szerves anyaghoz kötött frakció által kioldható fémtartalmat az MSZ 21470-50 (1998) szabvány alapján összes mobilizálható elemtartalomnak nevezzük. A magyar szabvány ezt a kioldást HNO_3 és H_2O_2 hozzáadásával végzi el. Mi is ezekkel az oldatokkal kezeltük a mintáinkat, azonban mi NH_4OAc -ot is adtunk a mintához a visszakötődés megakadályozásának érdekében. A szulfidokhoz kötött fémtartalom a nem mobilizálható fémtartalom. Ez természetes körülmények között már nem oldódhat ki. Ilyen formában csak a 2. minta tartalmaz kadmiumot. (MSZ 21470-50 szabvány)



18. ábra Az ólom kioldási arányai az egyes frakciókban
(A szerzők saját szerkesztése)

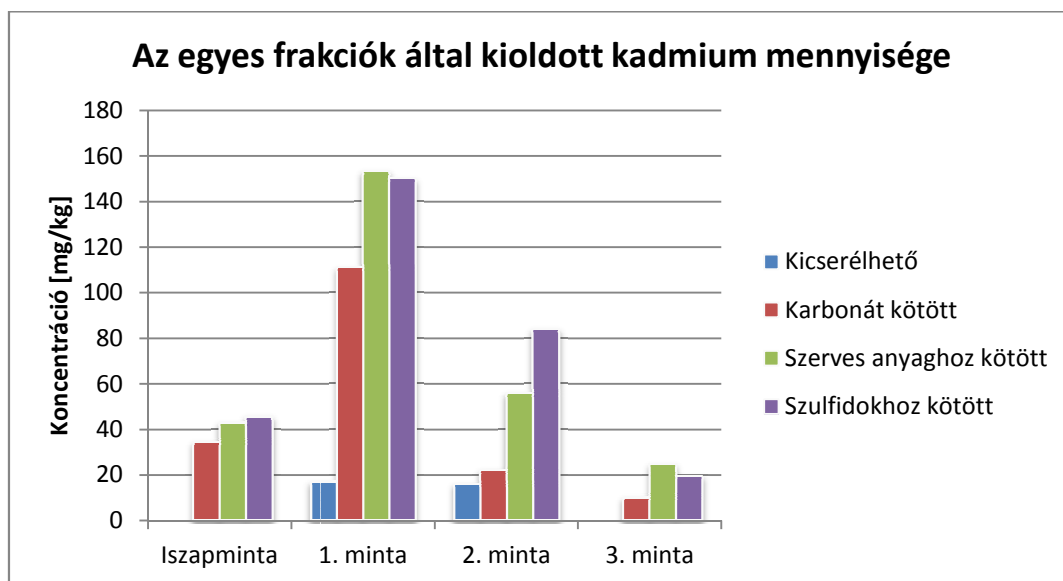


19. ábra A cink kioldási arányai az egyes frakciókban
(A szerzők saját szerkesztése)

Az ólom kioldási arányait a 18. ábra mutatja be, míg a cink arányait a 19. ábra szemlélteti. Látható, hogy amelyik mintánál az ólom koncentrációja magas, ott a cink koncentrációja is nagy. Az 1/1-es minta kis mennyiségben tartalmazza ezeket az elemeket, a legnagyobb koncentrációk az 1. mintánál láthatóak. Az ólom és a cink esetében az 1. és 2. mintára is igaz, hogy a karbonátokhoz kötött fémtartalom a legjelentősebb, a kicserélhető és szulfidokhoz kötött fémtartalom kisebb mennyiségben van jelen. A 2. minta azonban viszonylag nagy mennyiségben tartalmaz szerves anyagokhoz kötött cinket is.

Bár lényegesen kevesebb kadmiumot tartalmaznak a vizsgált minták, mint ólmot és cinket, de megfigyelhető, hogy a nagyobb cink és ólomtartalmú mintákban a kadmium koncentrációja is magasabb. Míg a cink és ólom főként karbonátokhoz kötve van jelen, addig a kadmium nagy mennyiségben kötődik szerves anyaghoz. Az 1. mintánál azonban ebben az esetben is karbonátokhoz kötve van jelen a legnagyobb mennyiségben.

Ahogy a 8. ábra mutatja, a 15. meddőhányó oldaláról 3 helyről vettünk mintát, az 1. pont a lejtő alján, a 2. pont a lejtő közepén, a 3. pont pedig a lejtő tetején található, valamint mintavétel történt még a meddőhányó mellett található tó iszapjából is.

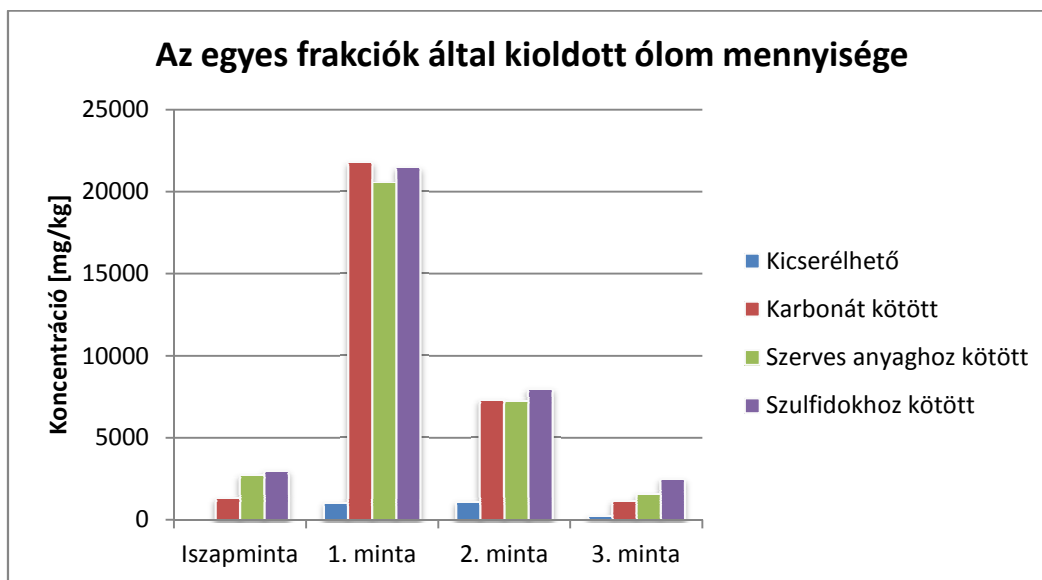


20. ábra Az egyes frakciók által kioldott kadmium mennyisége
(A szerzők saját szerkesztése)

A 20. ábra a kadmium mennyiségét mutatja a mintavételi pontokban. Ebben az esetben, és az ez után következő ábráknál is az adott fázisig a teljes kioldott elemtartalom szerepel, tehát nem vontuk ki az előtte lévő frakciók elemtartalmát. Látható, hogy a meddőhányó tetején található meg a kadmium a legkisebb mennyiségben, a lejtőn lefelé haladva egyre nő koncentrációja. Kicserélhető formában kötve nem található a lejtő tetején, csak a lejtő közepén és alján van ilyen formában jelen. A további fázisokhoz kötött kadmium tartalom is nő lefelé haladva. Ennek oka az erózió, amely a lejtőn lefelé szállítja az anyagot. A lefelé növekvő koncentrációt víz általi transzport folyamatok is okozhatják. A tó iszapjában azonban a lejtő alján mért koncentrációtól jóval kisebb mennyiségben található meg.

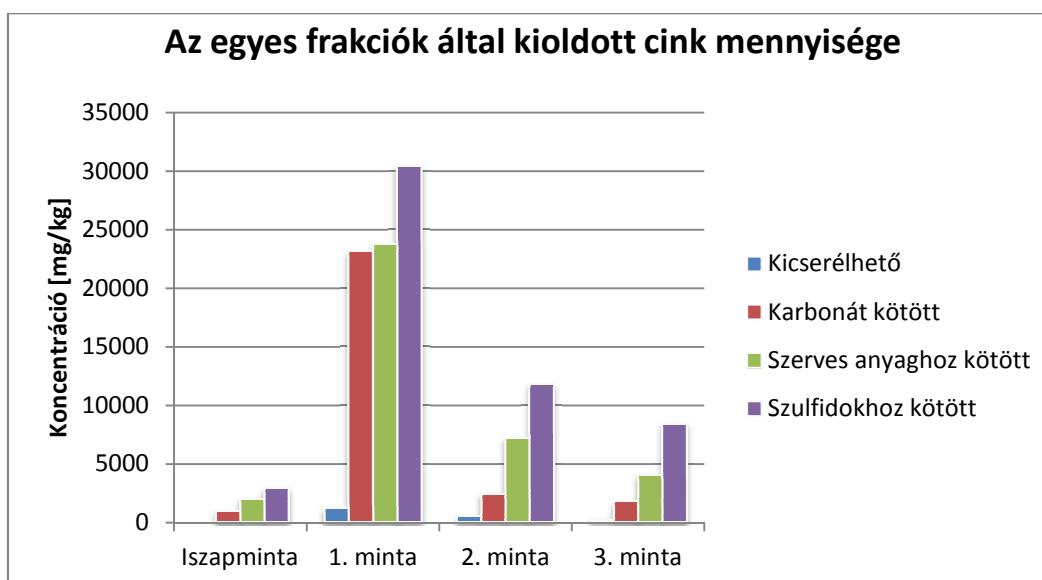
A 21. ábra az ólom, a 22. ábra a cink koncentrációját mutatja a lejtő mentén és az iszapban. A kadmiumhoz hasonló eredményeket kaptunk mindkét elem esetében, vagyis lefelé haladva nő a koncentráció, az iszapban azonban jóval alacsonyabb a lejtő aljához viszonyítva. A kicserélhető frakció a lejtő közepén és alján jelenik meg, de csak igen kis mennyiségben. A kioldás fő részét az

ólom esetében a karbonátos kioldás adja, szerves anyaghoz kötött formában a lejtőn nem található meg, valamint az iszapban is csak igen kis mennyiségben. Szulfidokhoz kötött formában csak a 2. minta és a 3. minta esetében jelenik meg igen kis mennyiségben.



21. ábra Az egyes frakciók által kioldott ólom mennyisége
(A szerzők saját szerkesztése)

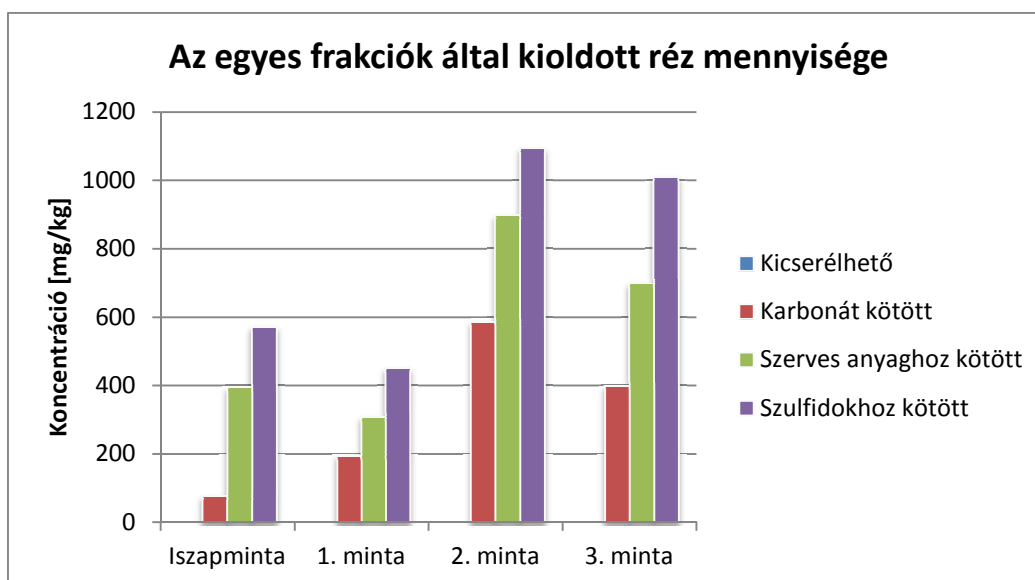
A cink karbonátokhoz kötött formában legnagyobb mennyiségben a lejtő alján, az 1. mintában jelent meg, ebben a pontban a szulfidokhoz kötött cink mennyisége jelentős még. A többi pontban körülbelül azonos mennyiséget oldanak ki az egyes frakciók.



22. ábra Az egyes frakciók által kioldott cink mennyisége
(A szerzők saját szerkesztése)

A kadmium, ólom és cink esetében ugyanazok a tendenciák mutatkoznak, vagyis a lejtőn lefelé haladva nő a koncentráció. Ez valószínűleg a 7. fejezetben leírt tulajdonságokkal magyarázható, vagyis az, hogy a kadmium általában cinkhez kapcsolódik, valamint ólomércekben is gyakran megtalálható. Mivel kicserélhető formában egyik fém esetében sem jelenik meg a lejtő tetején, így ebben az esetben feltehetőleg nem csak az erózióknak van szerepe, hanem a kicserélhető elemtartalom szállításában a víz általi transzport is megjelenik.

A réz esetében (23. ábra) az eddig megfigyelt nem érvényesek, a lejtőn lefelé haladva nem nő a koncentráció, sőt a legkisebb értékeket a lejtő alján mértük. A réz a kicserélhető frakción kívül a többi frakcióhoz kötve megtalálható. Ez a kioldás tehát eltér az eddig ismertektől, a kicserélhető frakció sehol nem jelenik meg, és a fentebb leírt eróziós és transzport folyamatok sem figyelhetők meg. Ennek egyik lehetséges oka, hogy a réz egy másik, stabilabb ásványcsoporthoz kötődik, ahol ezek a folyamatok még nem indulhattak meg.



23. ábra Az egyes frakciók által kioldott réz mennyisége
(A szerzők saját szerkesztése)

9 Összefoglalás

A dolgozat célja, hogy a Rudabányai meddőhányók fémtartalmát meghatározzuk, amely később a talajvízbe bekerülve szennyezéseket okozhat. Az általunk vizsgált négy fém a cink, kadmium, réz és ólom voltak. Szekvenciális kioldási vizsgálatok elvégzésével oldottuk ki ezeket a különböző formában kötött fémeket. A kioldási sort úgy állítottuk össze, hogy az egyes frakciók különféle környezeti hatásokban legyenek érintettek. Az alábbi frakciókat alkalmaztuk méréseink során: kicserélhető frakció, karbonáthoz kötött frakció, szerves anyaghoz kötött frakció, szulfidokhoz kötött frakció. A kioldási sor összeállításánál több szerző cikkét figyelembe vettük. Ők a kioldott mintákat leszűrték, majd kiszáritották, és a következő kioldási lépcsőben ezt használták fel újra. A kioldás azonban hosszú időt is igénybe vehet, így a leszűrt minták esetében nem megy végbe a teljes kioldás. Mi a kioldás időbeliségére voltunk kíváncsiak, így ezt a módszert nem tudtuk alkalmazni, minden kioldási lépcsőben új mintát alkalmaztunk, és a szuszpenziót állni hagytuk, majd 1, 5, 12 és 50 nap elteltével mintáztuk.

Két eltérő tömegű mintát alkalmaztunk (2 g és 0,2 g, illetve 1 g és 0,1 g), így a kisebb tömegű mintában biztosan marad oldószer feleslegben nagy elemkoncentráció esetén is, míg a nagyobb tömegű mintából kimutathatóak a kis koncentrációk. Az eltérő tömegű minták alkalmazásának másik oka, hogy a kisebb tömegű mintából kis koncentráció esetén nem biztos, hogy mérhető mennyiségben oldódnak ki a fémek, a nagyobb tömegű mintából azonban ekkor már pontosan meghatározható a kioldott fém mennyisége.

Az ólom szerves anyaghoz kötött kioldásánál megfigyelhetők az előzőekben leírtak, vagyis az, hogy a kisebb tömegű minták esetében jóval nagyobb koncentrációt mértünk, mint a nagyobb tömegű mintáknál. Ennek oka, hogy a kisebb tömegű minták esetében az oldószer nagy feleslegben volt, így több fémot tudott kioldani. Ez a jelenség azonban a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható cinktartalomnál nem figyelhető meg, a mért koncentrációk nem mutatnak jelentős eltérést a mintatömegeket vizsgálva.

Az idő növelésével bizonyos esetekben nő a kioldott fém mennyiség. Ez a jelenség figyelhető meg a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható réztartalom esetében, ami azzal magyarázható, hogy a kioldás egy időben elhúzódó folyamat.

A 15. meddőhányó oldaláról vett három minta (lejtő teteje, közepe és alja) esetén látható, hogy a kioldott fémek mennyisége a lejtőn lefelé haladva nő, ami az erózióknak és a víz általi transzportnak köszönhető. A víz általi transzport jelenlétét támasztja alá az a tény, hogy a kicserélhető frakcióban

kötött fémek a lejtő tetején nem találhatók meg, míg a lejtő alja felé haladva egyre nagyobb koncentrációban fordul elő a kadmium, a cink és az ólom az említett frakcióban. Ezen fémek valószínűleg egy ásványcsoportban fordulnak elő, mivel a koncentrációváltozások a lejtő mentén hasonló tendenciát mutatnak. A réz ettől jelentős mértékben eltér, melynek oka valószínűleg az, hogy egy másik ásványcsoportba tartozik, amely stabilisabb az adott környezetben.

10 Felhasznált irodalom

1. **A. Tessier, P. G. C. Campbell and M. Bisson:** Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 1979. Vol. 51, No. 7 pp. 844-851.
2. **A.M. Ure:** Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *The Science of the Total Environment*, 1996. Vol. 178, pp. 3-10.
3. **B. Dold, L. Fontboté:** A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile, *Chemical Geology*, 2002. Vol. 189, pp. 135-163
4. **Brown, K.P., Hosseinipour, E.Z.:** Modeling speciation transport and transformation of metals from mine wastes. *Ecol. Modelling* 57, 1991, 65-89.
5. **Cambier, P., Charlatchka, R.:** Influence of reducing conditions on the mobility of divalent trace metal in soils. In: Selim, H.M., Iskandar, I.K. (eds.): *Fate and transport of heavy metal in the vadose zone*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1999, 159-175.
6. **Davis, J.A., Hayes, K.F.:** Geochemical process at mineral surfaces: an overview. In: Davies, J.A., Hayes, K.F. (eds.): *Geochemical process at mineral surfaces*. American Chemical Society, Washington DC, 1986, 2-18.
7. **Dr. Kristóf J.:** Kémiai analízis II. (Nagyműszeres analízis), Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2000.
8. **Filep Gy., Kovács B., Lakatos L., Madarász T., Szabó I.:** Szennyezett területek kármentesítése, Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc, 2002
9. **Filep Gy.:** Talajkémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1-293, 1988
10. **G.E.M. Hall, J.E. Vaive, R. Beer, M. Hoashi:** Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction, *Journal of Geochemical Exploration*, 1996. Vol. 56, pp. 59-78.
11. **Grasselly Gy.:** A geokémia alapjai, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1995
12. **Gruiz K.:** Vegyi anyagok környezeti kockázatának felmérése. In: Anton A., Dura Gy., Gruiz K., Horváth A., Kádár I., Kiss E., Nagy G., Simon L., Szabó P.: 1999. Talajszennyeződés, talajtisztítás. Környezetügyi Műszaki Gazdasági tájékoztató. Környezetgazdálkodási intézet, Budapest, 1999, 104-124.
13. **Kovács E.:** Nehézfémekkel szennyezett közegek környezettechnológiai vizsgálata, Doktori értekezés, Debreceni Egyetem Hankóczy Jenő Növénytermesztési, Kertészeti és Élelmiszertudományok Doktori Iskola, 2005
14. **Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L.:** Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferrous iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1987, 1561-1571.

15. **MSZ 21470-50** Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és oldható toxikus elem-, a nehézfém- és a króm(VI)-tartalom meghatározása.
16. **Stefanovics P.:** Talajtan, Mezőgazda Kiadó, Budapest, 1992
17. **Szalaiiné Homola A.:** Rudabánya, Területi statisztika, (.48.)évf.) 6. sz. 704-708. old.
18. **Takács S.:** A nyomelemek nyomában, Medicina Könyvkiadó Rt., Budapest, 2001

Internetről letöltött irodalom (http)

1. **Dr. Posta J.:** Atomabszorpciós spektrometria, Hallgatói Információs Központ
(<http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/atomabszorpcios/pr01.ht>)

11 **Ábrajegyzék**

1. ábra A talajkolloid-modellen lejátszódó protolitikus folyamatok lúgos, ill. savas közegben	9
2. ábra Az atomemissziós, atomabszorpciós és atomfluoreszcens spektrométerek elvi vázlata	15
3. ábra Réses, lamináris áramlású gázégő szerkezete	17
4. ábra Előkevert acetilén - levegő láng szerkezete	17
5. ábra Az üreghatód lámpa.....	18
6. ábra A háttérsugárzás leválasztása mechanikus jelmodulálással	19
8. ábra A terület átnézeti térképe.....	20
9. ábra A mintavételi pontok elhelyezkedése a 15. meddőhányón	20
7. ábra Unicam 929 AA Spectrometer	21
10. ábra Az 1-es számú 0,1 g-os minta szerves frakció által kioldható ólomtartalma	22
11. ábra 1-es számú 1 g-os minta szerves anyaghoz frakció által kioldható ólomtartalma	23
12. ábra A 0,1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható cinktartalom.....	23
13. ábra Az 1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható cinktartalom	24
14. ábra 0,1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható réztartalom.....	24
15. ábra 1 g-os minták, a szulfidokhoz kötött frakció által kioldható réztartalom.....	25
16. ábra A réz kioldási arányai az egyes frakciókban	25
17. ábra A kadmium kioldási arányai az egyes frakciókban.....	26
18. ábra Az ólom kioldási arányai az egyes frakciókban	27
19. ábra A cink kioldási arányai az egyes frakciókban	27
20. ábra Az egyes frakciók által kioldott kadmium mennyisége	28
21. ábra Az egyes frakciók által kioldott ólom mennyisége	29
22. ábra Az egyes frakciók által kioldott cink mennyisége.....	29
23. ábra Az egyes frakciók által kioldott réz mennyisége.....	30

12 Táblázatjegyzék

- 1. táblázat A nehézfémek kötésformái és mobilitásuk kvalitatív összefüggése 4
- 2. táblázat A különböző frakciók kivonásához használt oldószerek 16

13 Mellékletjegyzék

- 1. melléklet Az egyes frakciók által kioldott kadmium mennyisége [mg/kg]..... 40
- 2. melléklet Az egyes frakciók által kioldott réz mennyisége [mg/kg].....41
- 3. melléklet Az egyes frakciók által kioldott ólom mennyisége [mg/kg].....42
- 4. melléklet Az egyes frakciók által kioldott cink mennyisége [mg/kg].....43

14 Mellékletek

1. melléklet Az egyes frakciók által kioldott kadmium mennyisége [mg/kg]
(A szerzők saját szerkesztése)

1 nap	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	9,1	65,4	114,5	149,4	36,9	0,0	128,7	165,0
2. minta	0,0	12,6	19,6	63,5	0,0	0,0	33,8	75,0
3. minta	0,0	7,4	7,3	20,6	0,0	0,0	14,3	28,5
1/1minta	0,0	2,2	5,7	5,1	0,0	7,4	19,5	0,0

5 nap	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	22,6	93,6	116,0	151,1	29,0	128,0	122,2	157,5
2. minta	9,7	16,4	18,7	73,7	14,0	21,0	9,1	75,0
3. minta	2,5	5,6	4,4	22,4	5,0	0,0	0,0	10,5
1/1 minta	0,0	0,0	4,3	6,0	0,0	0,0	0,0	24,0

12 nap	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	21,8	101,3	119,0	177,8	17,0	111,0	153,4	150,0
2. minta	9,9	15,8	21,1	77,9	16,0	22,0	55,9	84,0
3. minta	0,0	5,0	7,2	0,6	0,0	10,0	24,7	19,5
1/1 minta	0,0	2,6	6,6	7,5	0,0	0,0	33,8	0,0
Iszapminta						34,4	42,9	45,6

50 nap	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	142,8	117,0	169,5	211,0	163,8	202,5
2. minta	26,1	24,4	80,9	86,0	61,1	115,5
3. minta	12,8	11,2	28,4	66,0	29,9	60,0
1/1 minta	6,3	10,7	11,9	64,0	20,8	36,0

2. melléklet Az egyes frakciók által kioldott réz mennyisége [mg/kg]
(A szerzők saját szerkesztése)

1 nap	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	0,0	67,8	224,9	342,0	0,0	0,0	278,2	403,5
2. minta	0,0	249,1	609,1	877,5	0,0	0,0	756,6	984,0
3. minta	0,0	16,4	482,2	781,5	0,0	0,0	555,1	954,0
1/1 minta	0,0	202,7	1578,2	4896,0	0,0	758,5	2303,6	7284,0

5 nap	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	1,4	137,2	226,6	377,9	0,0	178,0	249,6	363,0
2. minta	1,1	411,9	626,1	672,0	0,0	704,0	772,2	1102,5
3. minta	1,3	346,4	461,5	567,0	0,0	441,0	600,6	895,5
1/1 minta	1,7	347,7	244,4	4987,5	0,0	1601,0	2550,6	8145,0

12 nap	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Kicserél- hető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	1,4	141,2	126,9	430,8	0,0	193,0	305,5	448,5
2. minta	1,1	346,5	378,4	1058,7	0,0	585,0	897,0	1092,0
3. minta	1,3	275,7	34,1	2,4	0,0	398,0	696,8	1008,0
1/1 minta	1,7	231,8	1899,3	6561,0	0,0	1627,0	3251,3	8670,0
Iszapminta					0,0	76,4	393,1	569,4

50 nap	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidok- hoz kötött
Minta tömeg	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	94,7	236,1	451,5	221,0	361,4	519,0
2. minta	98,9	696,2	1102,2	647,0	795,6	1156,5
3. minta	46,9	549,6	927,9	504,0	746,2	1009,5
1/1 minta	8,1	2109,9	8383,5	1959,0	2919,0	9261,0

3. melléklet Az egyes frakciók által kioldott ólom mennyisége [mg/kg]
(A szerzők saját szerkesztése)

1 nap	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	67,4	5425,0	5336,5	18810,0	66,1	0,0	22321,0	19485,0
2. minta	79,5	5293,0	6896,5	6985,5	74,3	0,0	7595,9	7125,0
3. minta	4,1	710,0	1427,4	1845,0	6,3	0,0	1524,9	1290,0
1/1 minta	0,0	2,4	282,4	499,5	0,0	122,2	687,7	0,0

5 nap	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	171,8	15490,0	8457,8	16770,0	0,0	18960,0	20969,0	16635,0
2. minta	268,8	6020,0	6685,9	5632,5	0,0	7508,0	8333,0	5880,0
3. minta	8,5	963,0	1262,3	1365,0	0,0	1240,0	2496,0	1470,0
1/1 minta	0,0	9,9	318,5	475,5	0,0	1470,0	2106,0	645,0

12 nap	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	162,4	14540,0	13260,0	20460,0	1044,0	21780,0	20553,0	21465,0
2. minta	223,7	5859,0	6457,1	7911,0	1087,0	7304,0	7215,0	7965,0
3. minta	11,1	782,0	1496,3	1957,5	194,0	1134,0	1589,9	2466,0
1/1 minta	6,9	0,0	366,1	7839,0	118,0	58,0	431,6	843,0
Iszapminta					0,0	1296,0	2717,0	2966,0

50 nap	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	10560,0	15002,0	10410,0	23340,0	21970,0	24570,0
2. minta	2971,0	6809,4	7290,0	7340,0	7488,0	8325,0
3. minta	383,9	1326,0	1861,5	1675,0	1907,1	2487,0
1/1 minta	0,0	444,5	792,5	296,0	596,7	1123,5

4. melléklet Az egyes frakciók által kioldott cink mennyisége [mg/kg]
(A szerzők saját szerkesztése)

1 nap	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	199,7	9157,0	21177,0	29550,0	884,4	0,0	28275,0	30000,0
2. minta	135,8	1497,0	2709,2	12874,5	399,8	0,0	4663,1	11595,0
3. minta	27,4	121,0	2013,7	7102,5	143,4	0,0	2728,7	5100,0
1/1 minta	0,0	141,7	574,6	1017,0	0,0	586,0	780,0	1605,0

5 nap	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	562,3	16870,0	20163,0	18435,0	1126,0	24290,0	23803,0	23640,0
2. minta	324,4	1637,0	2497,3	9937,5	489,0	2778,0	6175,0	7530,0
3. minta	59,1	1661,0	1847,3	5535,0	202,0	1928,0	3146,0	7380,0
1/1 minta	2,7	235,9	599,3	1084,5	0,0	833,0	858,0	1440,0

12 nap	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Kicserélhető	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	574,7	17440,0	21398,0	30105,0	1194,0	23120,0	23751,0	30420,0
2. minta	238,4	1838,0	2463,5	14581,5	485,0	2413,0	7189,0	11790,0
3. minta	46,9	1664,0	2155,4	7449,0	225,0	1772,0	4018,3	8430,0
1/1 minta	2,4	224,7	766,6	1402,5	31,0	712,0	973,7	2064,0
Iszapminta					0,0	941,6	1995,8	2944,0

50 nap	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött	Karbonát kötött	Szerves anyaghoz kötött	Szulfidokhoz kötött
Minta tömeg	2 g	1 g	1 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
1. minta	16330,0	22243,0	34005,0	24940,0	22711,0	35280,0
2. minta	128,8	2246,4	13812,0	480,0	9919,0	13485,0
3. minta	1114,0	2112,5	6891,0	2947,0	6526,0	7770,0
1/1 minta	12,5	796,9	1815,0	341,0	639,6	4755,0