

1. BEVEZETÉS

A kémiai környezetterhelés, különösen a potenciálisan toxikus elemek, illetve nehézfémek okozta szennyezés meghatározó ökológiai és egészségügyi jelentőséggel bír. Számos tudományterületen előtérbe kerültek a potenciálisan toxikus elemekkel (Sb, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Sn, Zn) kapcsolatos kutatások, miután nyilvánvalóvá vált, hogy a biogeokémiai körforgalomban jellemző kölcsönhatásaik révén jelentős környezeti kockázatot képviselhetnek. A környezeti elemek és ökoszisztémák komplex rendszerében lejátszódó folyamatok minél átfogóbb megismerése azért fontos, mert ezen ismeretek birtokában a víz- és talajszennyezés hordozta kockázatok – a potenciálisan toxikus elemek mozgékonyságának és felvehetőségének szabályozásával – mérsékelhetők.

A környezetben változatos kémiai formák jellemzőek, amelyek egyensúlyi folyamatokban egymásba alakulhatnak, így toxicitásuk és mobilitásuk jelentősen változhat a dinamikusan változó környezeti feltételeknek megfelelően. A szennyezésterjedés becslése, ideértve a beszivárgó vízzel történő anyagmozgást, a víz- és széléróziót, valamint a táplálékláncon keresztüli toxikus elem felvételt, feltételezi a környezeti kockázatot jelentő elemkoncentrációk ismeretét, ezért szükséges a meghatározó folyamatok mechanizmusának feltárása. A teljes elemtartalom ismerete önmagában nem nyújt információt a biológiai hatások, és így a környezeti és humán-egészségügyi kockázat becsléséhez. Az elemek jellemző speciációja, illetve a geokémiai formák határozzák meg közvetlenül a környezeti elemekben való viselkedésüket, így a mobilitási viszonyokat és a potenciális biológiai felvehetőséget.

Specifikus megközelítést igénylő terület a bányászati tevékenységből származó szennyező anyagok, bányameddők okozta környezeti kockázat becslése, valamint e területek rekultivációs lehetőségeinek értékelése. Ennek oka, hogy a bányameddők nehézfém-tartalma akár 10^3 mg kg^{-1} nagyságrendű is lehet, azonban az ércek, illetve vízben rosszul oldódó csapadékok formájában jellemző jelenlétük kis mobilis hányadot feltételez. Ugyanakkor e mobilis hányad a szilárd fázisból folyamatosan utánpótlódik, és a csapadékvízzel mobilizálódik. Ennek megfelelően a bányameddők víztartalma, illetve a beszivárgó és elfolyó víz az egyensúlyi állapottól való eltérésnek megfelelően, de kis mértékben változó nehézfém-koncentrációval jellemezhető és hosszú ideig terheli a környezetet. Eddigi ismereteink szerint

geokémiai szempontból megállapítható, hogy a bányameddőekben jellemző szulfidos formában kötött nehézfémek mobilitása a környezeti feltételektől erősen függő és elemenként változó, területspecifikusan szükséges az elemzés a kockázat becsléséhez. A szilárd és vizes fázisok közti megoszlási folyamatokat tekintve az oldatbeli nehézfém-koncentrációkat az adszorpciós-deszorpciós és oldódási-csapadékképződési egyensúlyok együttesen határozzák meg, arányuk azonban a szennyezőanyagokkal terhelt talajok és a bányameddők esetében eltérő mértékű.

A bányameddők rekultivációjára, gazdasági és technológiai megvalósíthatóság helyspecifikus elemzésével, egyre szélesebb körben vizsgált lehetőség a fitoremediáció. A fitoremediációs technológia előtérbe kerülését a környezeti kockázat relatíve kis mértéke teheti lehetővé, mivel a szennyező anyagok bányameddők esetében nem mutatnak olyan fokú diszperziót, ami közvetlenül rövidtávon veszélyeztetné a felszíni és felszín alatti vizeket, emellett a földhasználat sem képvisel humán-egészségügyi kockázatot. A vegetáció szerepe a vízháztartás módosításával, valamint az erózióvédelemmel kettős, továbbá megvalósul a tájbaillesztés is. A bányameddőkön jellemző természetes vegetáció vizsgálata ökológiai, kockázatbecslési, illetve remediációs szempontból egyaránt fontos, a vegetációmintázat utalhat a fitotoxicitást meghatározó tényezőkre, az akkumulációs sajátosságok vizsgálata növényélettani és fitoextrakciós technológiák kidolgozásához szolgáltat értékes információt, míg a nehézfém-tűrő fajok azonosítása erózióvédelem szempontjából számottevő.

Kutatásaink során a fentiek figyelembevételével az alábbi célkitűzéseket fogalmaztuk meg:

- Nehézfémek (Cd, Cu, Pb és Zn) bányameddőben jellemző kémiai formáinak elemzése: szilárd fázisban jellemző nehézfém-kötésformák elemzése szekvens extrakciós vizsgálatokkal; vizes oldatban jellemző nehézfém-speciáció számítógépes modellezése.
- Környezeti feltételek bányameddő nehézfémforgalmára (Cd, Cu, Pb és Zn) gyakorolt hatásainak elemzése: a kimosódás kinetikájának elemzése talajoszlopos vizsgálatok alapján; sav-bázis pufferkapacitás vizsgálata; nehézfém-koncentráció változásának modell számítással és kísérleti úton való elemzése a kémhatás függvényében, valamint savas és lúgos lépcsős rázatásos kezelés hatásának vizsgálata a nehézfém-kimosódásra; és vízhatás elemzése a nehézfémek speciációjára, migrációjára és potenciális biológiai felvehetőségére pásztázó elektronmikroszkópiás – elektrondiszperzív röntgen-fluoreszcenciás (SEM/EDX), röntgendiffrakciós (XRD) és extrakciós módszerekkel.

- Nehézfémek (Cu, Pb és Zn) és növényzet bányameddőn jellemző kapcsolatrendszerének elemzése: biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére kidolgozott Lakanen-Erviö, nem-pufferelt EDTA és frakcionált forróvizes extrakciós módszerek értékelése; növényzet – nehézfém-tartalom – kémhatás térbeli kapcsolatrendszer elemzése bányameddőn; növényzet akkumulációs sajátosságainak vizsgálata bányameddőn; erózió okozta anyagmozgás becslése, valamint a növénytakaróval való fedés szerepének értékelése az erózióvédelemben.
- Terepi hordozható röntgenfluoreszcenciás (FPXRF) spektrometria alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata, Cu-, Pb- és Zn-koncentráció in situ mérése bányameddőn: a mátrixhatás és a nedvességtartalom hatásának elemzése.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. Vizsgálati terület, mintavétel

A Gyöngyösoroszi község közelében található Pb és Zn bányászati hulladékokkal terhelt területeken korábban végzett kvalitatív környezeti kockázatelemzés alapján megállapítást nyert, hogy a szulfidos ércek savas oxidatív mállása felszíni és felszín alatti vizek szennyezése révén, valamint a bányameddő erózió útján környezeti kockázatot okoz. Egyúttal potenciális beavatkozásként előtérbe került a fitoremediációs technológia alkalmazásának lehetősége.

Az Országos Érc- és Ásványbányák Gyöngyösoroszi Ércelőkészítőjének környezetében végzett szennyezettség-felmérés és lehatárolás részeként GPS alapú rácshálóban randomizált, majd a vonatkozó határértékek figyelembevételével sűrített mintavételezés történt. Statisztikai elemzés alapján három területet különítettünk el (Ércelőkészítő területén jellemző, mátraszentimrei és Toka-patak menti meddő), melyeket reprezentatív mintákkal (rendre *A*, *B* és *C*) végzett vizsgálatok alapján jellemeztünk.

2.2. Extrakciós, talajoszlopos és szuszpenziós vizsgálatok

Az összes oldható elem koncentrációjának meghatározása az MSZ 21470-50 szerint, H₂O₂-HNO₃ nedves roncsolással előkészített mintából történt. Szekvens extrakciós vizsgálattal,

GYŐRI és mtsai¹ (1996) szerint, megállapítottuk a különböző kémhatású meddőtípusokban jellemző kötési formákat. Talajoszlopos kísérletek eredményei alapján meghatároztuk a Zn, Cd, Cu és Pb kimosódásának kinetikai jellemzőit. A kísérleteket ESNAOLA és MILLÁN² (1998) szerint lassú vízáram mellett, közel egyensúlyi állapotot feltételezve végeztük. Lépcsős rázatásos vizsgálat alapján számszerűsítettük a savas, illetve lúgos kémhatás nehézfém-utánpótlódásra gyakorolt hatását. A vizsgálatok módszertani szempontból TACK és mtsai³ (1999), illetve TIRUTA-BARNA és mtsai⁴ (2004) szerint történtek 1:2 arányú meddő – sav-/lúgoldat szuszpenzióval. Meghatároztuk a meddők pufferkapacitását, valamint Visual MINTEQ programmal végzett modellszámítások és kísérleti eredmények alapján értékeltük a kémhatás nehézfémek oldatbeli koncentrációjára gyakorolt hatását, illetve az azt meghatározó folyamatokat. A minták kémhatása az MSZ 080206/2-1978 szabvány szerint került meghatározásra. A pH-pufferkapacitás vizsgálatát 1:10 szuszpenzióban szintén TIRUTA-BARNA és mtsai (2003) szerint végeztük. A meddőroncsolatok, valamint az extraktumok elemtartalmának analitikai meghatározásához egy OPTIMA 3300 DV típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer (ICP-OES) került alkalmazásra.

2.3. A vízhatás vizsgálata a nehézfémek speciációjára, migrációjára

A GyöngyöSOROSZIN folyt bányászati tevékenység során keletkezett bányameddő az Ércelőkészítő területén kívül a Szárazvölgyi-tározóban került lerakásra. Az eltérő hidrológiai viszonyok mellett jellemző vertikális nehézfém-migráció és potenciális biológiai felvehetőség, valamint a kialakult geokémiai zonalitás vizsgálata e területen egy háromfázisú (a) és egy vízhatás alatt álló (b) mintavételi szelvényre történt rendre 0-290 és 0-240 cm mélységig. Az elemzés SEM/EDX, XRD vizsgálatokkal, valamint DTPA és vizes kivonatok elemtartalmának meghatározása alapján, valamint szemcseméret-eloszlás elemzésével történt. A SEM/EDX vizsgálatokat egy Oxford Instruments INCA Energy analitikai rendszerrel ellátott JEOL 5900 LV pásztázó elektronmikroszkóppal, a röntgendiffrakciós adatgyűjtést egy Enraf-Nonius PDS 120 típusú diffraktométerrel végeztük. A DTPA extrakciós és a vizes

¹ Győri Z., Goulding, K., Blake, L., Prokisch J.: 1996. Changes in the heavy metal contents of soil from the Park Grass Experiment at Rothamsted Experimental Station. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **354**, 699-702.

² Esnaola, M.V., Millán, E.: 1998. Effect of acid precipitation on the mobilisation and leaching of heavy metals from contaminated soils. *Environ. Technol.* **19**, 567-578.

³ Tack, F.M.G., Verloo, M.G.: 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **59**, 225-238.

⁴ Tiruta-Barna, L., Imyim, A., Barna, R.: 2004. Long-term prediction of the leaching behavior of pollutants from solidified wastes. *Adv. Environ. Res.* **8**(3-4), 697-711.

kivonatos elemzés QUEVAUVILLER⁵ (1998) szerint történt. Az elemtartalom-meghatározását ICP-OES módszerrel végeztük.

2.4. Biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére irányuló eljárások értékelése

Megvizsgáltuk a biológiailag potenciálisan felvehető elemhányad becslésére irányuló Lakanen-Erviö kivonószerezrel extrahálható nehézfém-koncentrációk teljes elemtartalomhoz viszonyított arányát. Az extrakció az MSZ 20135:1999 szerint történt. A szintén potenciálisan biológiailag felvehető elemhányad mérésére kidolgozott frakcionált forróvizes extrakcióval meghatároztuk a bányameddőkre jellemző felvehető nehézfém utánpótlódásának karakterisztikáját. A vizsgálatot FÜLEKY és CZINKOTA⁶ (1993) szerint végeztük. A komplexképzők hatására bekövetkező nehézfém-koncentrációváltozást és utánpótlódást oldatban nem pufferelt EDTA-val végzett lépcsős extrakciós vizsgálatok eredményei alapján értékeltük. Az oldatok elemtartalmának meghatározása ICP-OES módszerrel történt.

2.5. Növényzet – nehézfém kapcsolatrendszer elemzése

A Toka-patak menti vizsgálati területen vegetációtérképezést végeztünk, és a növényborítottság, az összes nehézfém-koncentráció, valamint a kémhatás között térbeli mintázat elemzése alapján térinformatikai eszközökkel összefüggés-vizsgálatot végeztük. Az elemzés célja annak megállapítása volt, mely vizsgált paraméterek a meghatározóak a növényzet előfordulása szempontjából. A növényzet – nehézfém-tartalmú közeg kapcsolatrendszer akkumulációs és transzlokációs sajátságokra vonatkozó vizsgálatát a mintavételi helyen leggyakrabban előforduló hamvas szeder (*Rubus caesius*), terjőke kígyószisz (*Echium vulgare*), egynyári perje (*Poa annua*), lándzsás útifű (*Plantago lanceolata*) és mezei tikkász (*Anagallis arvensis*) fajokra nézve végeztük el. A növény-nyersanyagok elemtartalmának analitikai meghatározása ICP-OES módszerrel történt.

2.6. Az erózió okozta nehézfém-terhelés és a növénytakaróval való fedés értékelése

Az erózió okozta potenciális környezetterhelésre vonatkozó vizsgálatokat, valamint a növényborítás szerepének értékelését a Smith-Wischmeier összefüggés alapján a

⁵ Quevauviller, Ph.: 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. – Standardisation. *Trends in Anal. Chem.* 17(5), 289-298.

Szárazvölgyi-tározóra térinformatikai eszközökkel, illetve terepi és laboratóriumi mérésekkel meghatározott paraméterekkel végeztük.

2.7. A FPXRF spektrometria alkalmazási lehetőségei a környezetállapot- felmérésben

Értékeljük a terepi hordozható röntgenfluoreszcenciás spektrométer alkalmazhatóságát bányameddőkre, melynek jelentősége, hogy lehetővé teszi a magas nehézfém-tartalmú szennyezett területek nagy pontosságú in situ térbeli felmérését, ami a környezeti állapot felmérés, valamint a kármentesítés fontos követelménye. Számszerűsítésre került a mért Zn-, Pb- és Cu-koncentrációk anyagmátrixtól (bányameddő, talaj és növény) és nedvességtartalomtól való függése. A vizsgálatot egy NITON-700 XL típusú FPXRF spektrométerrel (Cd-109) roncsolásmentesen végeztük.

2.8. Térbeli adatok feldolgozása

A térbeli koordinátákhoz rendelhető analitikai adatok feldolgozása SURFER 8, ArcView 3.2 és Idrisi 32 programmal történt.

2.9. Statisztikai elemzések

Az egyes adatsorokra, adatcsoportokra vonatkozó és köztük jellemző statisztikai összefüggések értékeléséhez SPSS 11, Minitab 14, Idrisi 32, Excel és Grapher 3 programot használtunk. Az egyes mintaterületek elkülöníthetőségét – a térbeli elhelyezkedés figyelembevételével – kémiai paraméterek alapján függetlenségvizsgálattal, a Mann-Whitney-Wilcoxon próbával igazoltuk. A kis mintaszám miatt Ryan-Joiner próbával végzett normalitásvizsgálatok szerint a mintasorok nem normál eloszlásúak, ezért nem paraméteres korrelációs számítást végeztünk, és az összefüggéseket a Spearman korrelációs koefficiensek alapján értékeltük. A növényborítottság, nehézfém-koncentráció, valamint a kémhatás térbeli kapcsolatának elemzése többszörös regresszióanalízissel történt. Az FPXRF spektrométerrel és az ICP-OES módszerrel meghatározott koncentrációértékek közötti összefüggések vizsgálatára, valamint az FPXRF spektrométerrel mért értékek nedvességtartalomtól való függésének elemzésére lineáris regresszióanalízist alkalmaztunk.

⁶ Füleky Gy., Czinkota I.: 1993. Hot water percolation (HWP) a new rapid soil extraction method. *Plant and Soil* **157**, 131-135.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

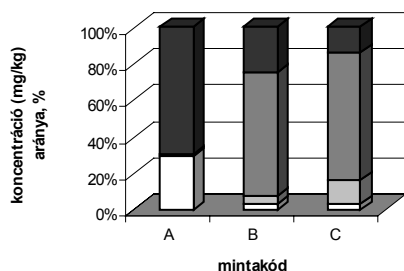
3.1. Nehézfémek bányameddőben jellemző kémiai formái

A Gyöngyösoroszin található ólom- és zinkbányászati hulladékokkal terhelt területeken magas nehézfém-koncentráció értékek mérhetők. A lehatárolt, eltérő kémiai sajtságokkal jellemzett területeket reprezentáló mintákban mért nehézfém-koncentráció és pH értéket az 1. táblázat tartalmazza.

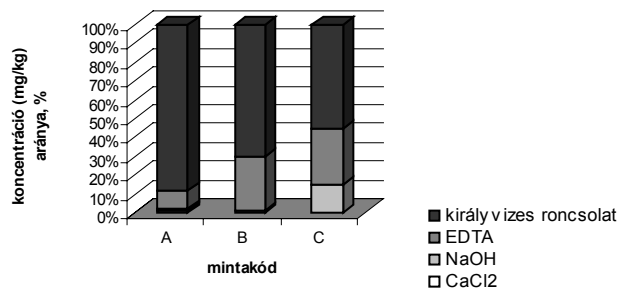
1. táblázat: Vizsgált minták kémhatása és nehézfém-koncentrációja (mg kg^{-1})

<i>mintakód</i>	<i>pH</i>	<i>Cd</i> (mg kg^{-1})	<i>Cu</i> (mg kg^{-1})	<i>Pb</i> (mg kg^{-1})	<i>Zn</i> (mg kg^{-1})
<i>A</i>	1,96	8,55	106	2026	442
<i>B</i>	6,70	25,4	217	264	3806
<i>C</i>	6,44	31,8	1386	6376	7271

A bányameddőkben található nehézfémek kémiai kötési formáit nagymértékben befolyásolja a kémhatás, a szekvens extrakcióval megállapított kötési formák relatív aránya hasonló kémhatás mellett nem tér el jelentősen. A savas kémhatás a szulfidos ércek oxidatív mállásának következménye, így meghatározza a másodlagos ásványokat, valamint elősegíti a nehézfém-vegyületek oldódását és fokozza kimosódásának mértékét, amit alátámaszt az extrahálható relatív elemtartalom is (1-2. ábra).



1. ábra: Zn-megoszlás szekvens extrakciós frakciókban



2. ábra: Pb-megoszlás szekvens extrakciós frakciókban

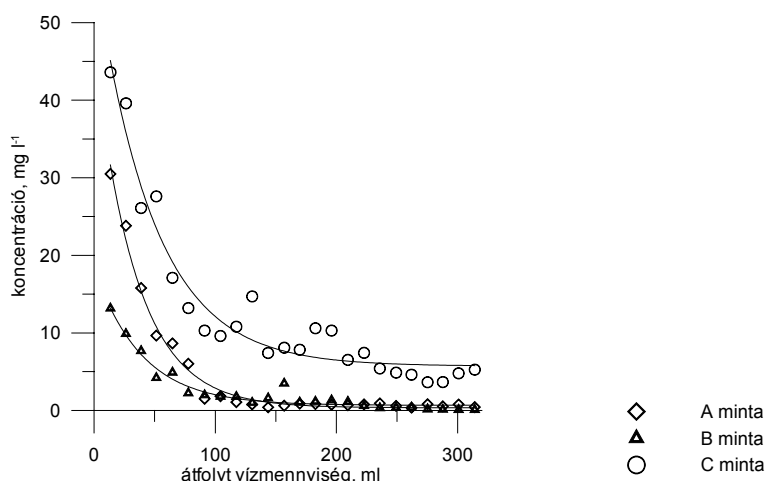
A szekvens extrakció eredményeként megállapítható, hogy a királyvíz-oldható hányad minden vizsgált elemre jelentős az Ércelőkészítő területén található savas meddő esetében (Cd 88,1%, Cu 76,1%, Pb 93,0% és Zn 69,3%), ugyanakkor az összes Cd, Cu és Zn koncentráció alacsony, ami intenzív mállásra és kimosódásra utal. A semleges kémhatású meddők esetében mért arányok hasonlóak, a Cd és Cu és Pb a királyvíz-oldható frakcióban mérhető nagy koncentrációban (mátraszentimrei meddő: Cd 64,3%, Cu 76,0% és Pb 70,1%; Toka-patak

menti meddő: Cd 69,8%, Cu 70,2% és Pb 54,9%), ugyanakkor a növényzettel borított Toka-patak menti meddő esetében az Pb a NaOH-oldható frakcióban is számottevő (14,5%). A semleges meddők esetében a Zn-koncentráció az EDTA-oldható frakcióban magas (rendre 67,3% és 69,7%), a karbonátos ásványok jelenléte korábbi SEM és XRD vizsgálatok alapján azonban nem igazolható, így a frakció által reprezentált kötési forma azonosítása további vizsgálatokat igényel.

3.2. Környezeti feltételek bányameddő nehézfémforgalmára gyakorolt hatásai

3.2.1. Talajoszlopos vizsgálatok eredményei

A kimosódás kinetikájára irányuló talajoszlopos vizsgálatok igazolták, hogy a meddők esetében a kezdeti adszorbeált anyagmennyiség deszorpcióját követően állandósul a nehézfém-koncentráció terhelés (3. ábra).



3. ábra: Zn kimosódása talajoszlopos kísérletben

A nehézfém-kimosódás a vízáramlási paraméterek függvényében elsőrendű kinetikai összefüggés (1) szerint számszerűsíthető (2. táblázat).

$$y = y_0 + A e^{-x/k} \quad (1)$$

2: táblázat: Együtthatók és determinációs koeficiens (1. egyenlet)

	A				B				C			
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
aszimptóta (y_0), mg l ⁻¹	0,01	0,46	0,03	0,35	0,00	0,01		0,67	0,00	0,02		5,71
maximum (A), mg l ⁻¹	0,28	322	0,89	46,4	0,09	0,13		17,8	0,21	0,07		52,4
kinetikai állandó (k)	38,3	9,26	20,1	34,4	122	15,6		38,9	199	24,7		47,6
r ²	0,89	0,99	0,92	0,98	0,78	0,87		0,95	0,65	0,90		0,94

3.2.2. A kémhatás oldatbeli nehézfém-koncentrációra gyakorolt hatása

Az oldódási-csapadékképződési egyensúlyokat figyelembe véve iterációs módszerrel modelleztük a kémhatás függvényében a vizsgált savas bányameddő vizes fázisának Cd-, Zn-, Pb- és Cu-koncentráció változását, majd kísérleti úton kapott adatok alapján értékeltük a csapadékképződési és adszorpciós folyamatok nehézfém-koncentrációt meghatározó szerepét. A számított és mért eredményeket együttesen értékelve megállapítható, hogy a Zn és Cd oldatbeli koncentrációját az oldódási-csapadékképződési egyensúlyok határozzák meg, míg a Cu és Pb esetében a kémhatás növekedésével kicsapódó Fe-hidroxidon való adszorpció a csapadékképződési folyamatokkal együttesen határozza meg az oldatbeli koncentrációértékeket.

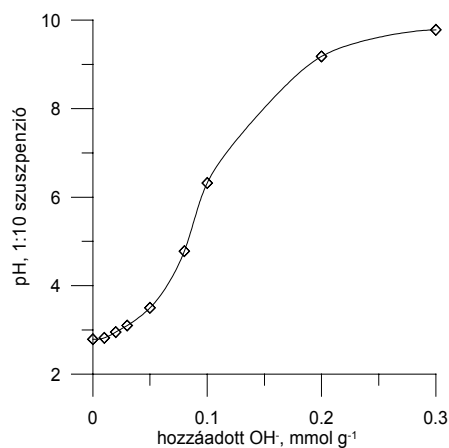
A modellszámítások és kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a savas bányameddőkben a vizes fázis Cd- és Zn-tartalma a kémhatás függvényében csak $\text{pH} > 7$ esetében csökken számottevően. A Cu esetében a számított és mért koncentrációcsökkenés karakterisztikája eltér, a Cu-koncentráció Fe-koncentráció csökkenésének trendjével változik, ami alapján feltételezhető a Fe-hidroxiddal való együttes kicsapódás.

A modellszámítások szerint a domináns specieszek a szabad fémionok mellett a szulfidok mállásából származó nagy koncentrációban jelenlévő szulfát miatt az $\text{MSO}_{4(\text{aq})}$ vegyületek. A modellben megállapítottak alátámasztására analitikai speciációanalízis szükséges, ami további vizsgálatok tárgyát képezi.

3.2.3. Sav-bázis pufferkapacitás

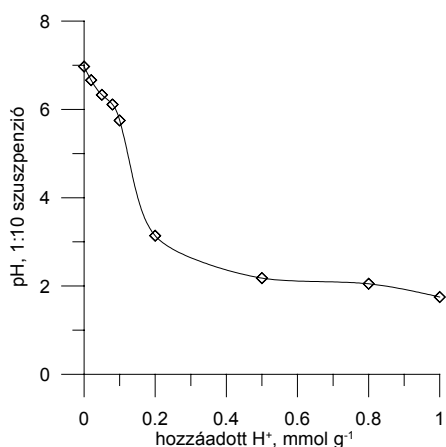
A 10^{-2} M savas és lúgos lépcsős extrakcióval végzett vizsgálat eredményei szerint az alkalmazott sav- és lúgmennyiség hatására a vizsgált szuszpenzió kémhatásváltozása csak kis mértékű, ami összhangban a modell szerint számítottakkal, nem eredményez az oldatbeli nehézfém-koncentrációkra nézve növekedést. Ennek magyarázata a semleges kémhatású minták jelentős pufferképessége, illetve a savas kémhatású meddő esetében adott kísérleti körülmények mellett mért $0,12 \text{ mmol g}^{-1} \text{ H}^+$ -koncentráció, amelyet pufferkapacitás-vizsgálattal igazoltunk (4. ábra).

A lépcsős rázatásos vizsgálattal az is megállapítható, hogy a nehézfémek ásványi formából való utánpótlódása állandósuló, az oldatra nézve egyensúlyi körülmények között telített állapothoz tart.

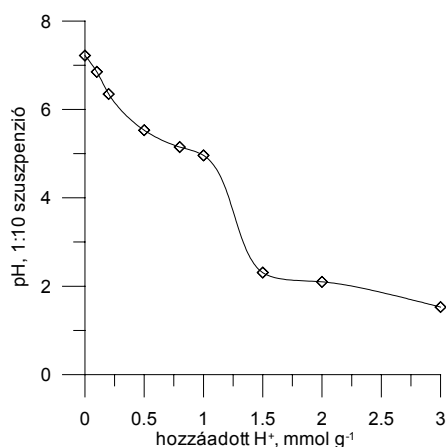


4. ábra: Az A minta pufferképessége lúgos kezelés hatására

A vizsgált semleges bányameddők ásványtani összetétele a savas kémhatással szembeni pufferhatást meghatározza. Igazoltuk, hogy a karbonátok pH 5,5-7 között kifejtett pufferhatását pH 2-3 körül az Al-szilikátok veszik át, a vizsgált mintákban a FeOOH hatása nem mutatható ki az eredmények szerint (5-6. ábra).



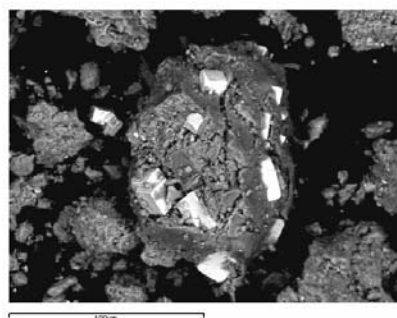
5. ábra: A B minta pufferképessége savas kezelés hatására



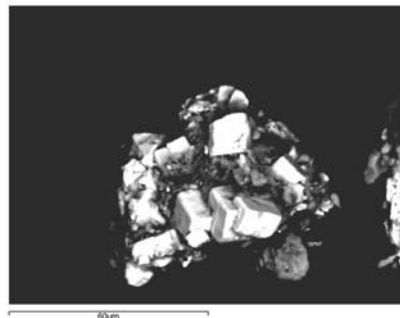
6. ábra: A C minta pufferképessége savas kezelés hatására

3.2.4. A vízhatás értékelése a nehézfémek speciációjára, migrációjára

A beszivárgó csapadéknak kitett, valamint vízhatás alatt álló területeken jellemző nehézfémformák XRD vizsgálati eredményei alapján megállapítható, hogy a domináns ásványok azonosak. A SEM/EDX eredmények szerint az oxidatív mállásra hajlamos pirit, galenit és szfalerit kis fajlagos felületű, így kevésbé reaktív mindkét vizsgált esetben (7. ábra).



(a)

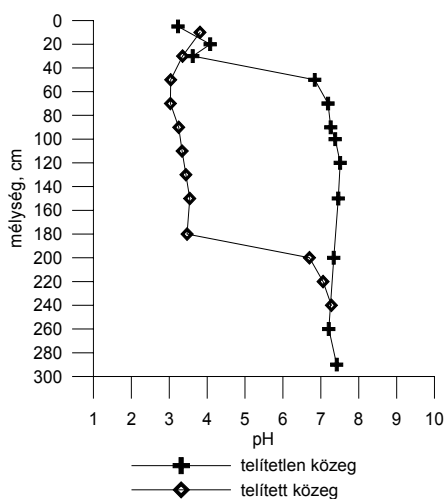


(b)

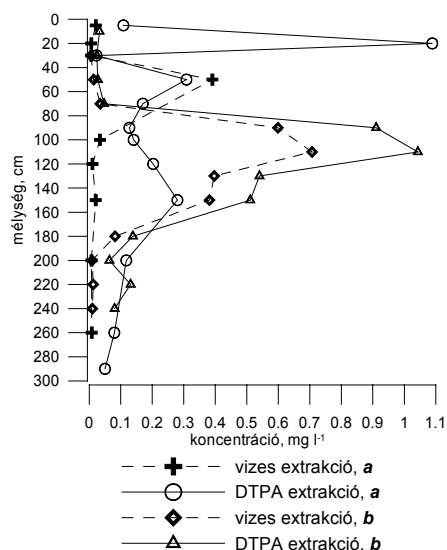
7. ábra: Köbös pirit K-alumíniumszilikát környezetben, *a* és *b* mintavételi hely, SEM

A pufferhatás szempontjából meghatározó szerepű karbonát-ásványok és Al-szilikátok, valamint a másodlagos ásványok (elsősorban gipsz) jelenlétét mind SEM/EDX, mind pedig vizes extrakciós vizsgálatok alapján igazoltuk.

A kétfázisú és háromfázisú mintavételi szelvényekben a vertikális zonalitást a vizes szuszpenziók kémhatás, szemcseméret-eloszlás és nehézfém-koncentráció profilja alapján értékeltük. A vízhatás alatt álló területeken mélyebb rétegben alakul ki az ún. geokémiai gát, azaz neutralizációs zóna (8. ábra), ahol a másodlagos ásványkiválás következtében lecsökkenő permeabilitás a savas oxidáció sebességét csökkenti, és így a pufferhatású ásványok elsősorban a még jelenlévő karbonátok, és az általuk fenntartott közel semleges kémhatás mellett a nehézfém-vegyületek oldhatósága is kicsi. A zonalitást a nehézfém-koncentráció profilok is alátámasztják.



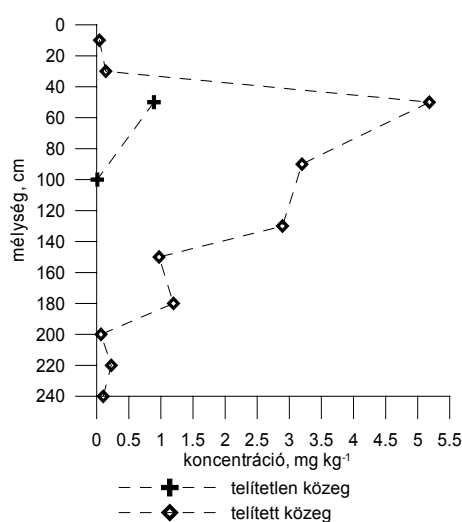
8. ábra: pH vizes oldatban



9. ábra: Cd-koncentráció vizes és DTPA extraktumban

Telített közegben a neutralizációs zóna 200-210 cm mélységben van, és efelett erősen savas kémhatás ($\text{pH}=3,5$), valamint magasabb vízdoldható nehézfém-koncentráció mérhető, mint a telítetlen rendszerben, ahol a neutralizációs zóna 50-60 cm mélységben mutatható ki (9. ábra).

A savas oxidatív mállás intenzitására a vízdoldható Fe-koncentráció szintén utal (10. ábra). A telített közegben erősen savas kémhatás és magasabb nehézfém-koncentráció mérhető, mint a háromfázisú rendszerben, ami intenzívebb savas oxidatív mállásra utal. Ennek tükrében a bányameddő savas oxidációjának visszaszorítását célzó vízzel való elárasztásos technológia alkalmazhatóságát előzetesen helyspecifikusan szükséges értékelni.



10. ábra: Fe-koncentráció vizes extraktumban

3.3. Biológiaiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére irányuló eljárások értékelése

A biológiaiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére kidolgozott Lakanen-Ervio extrakcióval oldatba vihető elemhányad a bányameddő minták esetében szignifikáns korrelációt mutat a teljes elemkoncentrációjával (Ércelőkészítő területén jellemző meddő: $r_{\text{Zn}}=0,89$, $r_{\text{Cd}}=0,75$, $r_{\text{Cu}}=0,91$; mátraszentimrei meddő: $r_{\text{Zn}}=0,97$, $r_{\text{Pb}}=0,93$, $r_{\text{Cd}}=0,76$, $r_{\text{Cu}}=0,94$; Toka-patak menti meddő: $r_{\text{Pb}}=0,91$, $r_{\text{Cd}}=0,85$, $r_{\text{Cu}}=0,91$). Ez az adott mintacsoportokban hasonló kötési formáknak tulajdonítható, azaz a puffert EDTA-val oldatba vihető elemhányad, a hasonló mértékű mállás következtében, azonos arányokat képvisel.

A forróvízes extrakció szintén a növények által potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére irányul, ahol az extrahált elemhányad megfeleltethető az adszorbeált

anyagmennyiségnek. A változókra formailag a Freundlich-féle deszorpciós izoterma (2) illeszthető (3. táblázat).

$$y = a + bx^c \quad (2)$$

3. táblázat: Együtthatók és determinációs egyenletek (2. egyenlet)

	<i>A</i>			<i>B</i>			<i>C</i>		
	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
a	0,00	0,09	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
b	6,22	603,8	1607	2,2	3,21	4,40	4,08	0,28	23,51
c	-1,54	-2,31	-1,98	-0,81	-1,15	-0,34	-0,93	-0,87	-0,97
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,95	0,98

A nem pufferelt EDTA-s lépcsős extrakcióval a közegben adott kémhatás mellett komplexkötésbe vihető elemhányad, valamint az utánpótlódás dinamikája becsülhető. A savas kémhatású bányameddő minta esetében a komplexképzővel kioldódó elemhányad nem tér el az azonos mértékű kémhatásváltozás mellett kioldható elemtartalomtól, míg a semleges kémhatású mintákból a Zn és Cd egy nagyságrenddel, a Cu és Pb több nagyságrenddel nagyobb koncentrációban mérhető és állandósuló értékhez tart. A megállapítás a fitoremediációs és kelátképzőkkel elősegített fitoextrakciós technológiák alkalmazhatóságának megítélésakor hasznosítható.

3.4. Növényzet – nehézfém kapcsolatrendszer összefüggései

A kijelölt bányameddővel terhelt terület vegetációjának éves gyakorisággal történő felmérése kiegészítő adatokat szolgáltat a fitoremediációs technológiák során potenciálisan alkalmazható növények azonosításához. A bányameddő térbeli vegetációs mintázata, valamint a nehézfém-koncentráció és kémhatás összefüggéseit térinformatikai és statisztikai elemzések alapján értékeltük. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a növényzet előfordulását elsődlegesen a kémhatás határozza meg, ami alátámasztja, hogy a fitotoxicitás a pH által szabályozott oldott elemkoncentráció függvénye (4-5. táblázat).

4. táblázat: A növényborítás, nehézfém-koncentráció és kémhatás regressziós összefüggései, $y(\text{előfordulás}) = a [\text{Pb}] + b [\text{Zn}] + c [\text{Cu}] + d \text{ pH} + e$

	<i>n</i>	<i>érték</i>	<i>standard hiba</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>r</i>
1. modell	312					0,431
<i>a</i>		-0,000015	0,000008	-1,80	0,073	
<i>b</i>		-0,000005	0,000003	-1,80	0,074	
<i>c</i>		-0,0000007	0,000013	-0,05	0,956	
<i>d</i>		0,156	0,023	6,84	0,000*	
<i>e</i>		-0,083	0,134	-0,62	0,538	
2. modell	316					0,439
<i>d</i>		0,13	0,02	6,53	0,000*	
<i>e</i>		-0,086	0,12	-0,72	0,474	

*szignifikáns $P < 0,01$

5. táblázat: A növényborítás és kémhatás kapcsolatának statisztikai vizsgálati eredményei, Mann-Whitney-Wilcoxon próba

	<i>N</i>	<i>medián</i>	<i>95% konfidencia intervallum</i>	<i>99% konfidencia intervallum</i>	<i>Mann-Whitney teszt, P</i>
<i>pH_{fedett}</i>	215	6,38	6,27-6,48	6,23-6,51	
<i>pH_{fedetlen}</i>	101	5,19	4,95-5,65	4,88-5,79	0,0000*

*szignifikáns $P < 0,01$

A bányameddőkön gyakori növényfajok nehézfémtartalmának elemzésével megállapítható, hogy nagy nehézfém-tűrő-képességük mellett melyek mutatnak akkumulációs sajátságot, és mely elemekre nézve. Vizsgálataink eredményeként megállapítottuk, hogy a hamvas szeder (*Rubus caesius*), a terjőke kígyószisz (*Echium vulgare*), a mezei tixszem (*Anagallis arvensis*) és a lándzsás útifű (*Plantago lanceolata*) mutat Pb-, Cu-, Zn- és Cd-akkumulációs hajlamot, míg az egynyári perje (*Poa annua*) csak Pb esetében mutat akkumuláló jelleget.

A transzlokációs jellemzők elemzésével a fitoextrakciós technológiákban potenciálisan alkalmazható növényfajok azonosíthatók. A mérései eredmények szerint a mezei tixszem, a lándzsás útifű és a hamvas szeder a vizsgált nehézfémeket a gyökérzetében akkumulálja, míg a terjőke kígyószisz és az egynyári perje a hajtásrészben (6. táblázat).

6. táblázat: Hajtás/gyökér nehézfém-koncentrációk átlagos aránya és szórása az összes egyed (5) tekintve

<i>faj</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>
mezei tixszem (<i>Anagallis arvensis</i>)	0,20±0,07	0,36±0,15	0,14±0,04	0,38±0,08
terjőke kígyószisz (<i>Echium vulgare</i>)	2,14±0,99	0,93±0,51	1,30±0,74	1,24±0,60
lándzsás útifű (<i>Plantago lanceolata</i>)	0,69±0,44	0,58±0,32	0,79±0,62	0,58±0,33
hamvas szeder (<i>Rubus caesius</i>)	0,40±0,27	0,62±0,09	0,37±0,16	0,42±0,08
egynyári perje (<i>Poa annua</i>)	1,44±1,21	1,56±0,78	3,18±2,70	1,21±1,55

Kutatómunkánk nem terjedt ki mikrobiológiai vizsgálatokra, melyek az ásványok mállásában, illetve a nehézfémek mobilizációjában jelentős szerepet töltenek be, a témakör további kutatások részét képezi.

3.5. Az erózió okozta nehézfém-terhelés, a növénytakaróval való fedés szerepe

A bányameddő környezetének erózió okozta anyagmozgás becslésével megállapított nehézfémterhelése növényborítással nagymértékben csökkenthető, a növénytakaróval való fedés szerepe így az erózióvédelemben is számottevő. A mintaterületre számszerűsítettük a meddőanyag-veszteséggel járó környezeti nehézfémterhelést, amely a szélsőséges szemcseméret-eloszlás, lejtőhossz- és lejtőszög-kategóriák következtében térben több nagyságrend eltérést mutat. A növényborítás közepes védőhatású növényzettel a nehézfém-koncentráció értékek nagysága miatt mégis jelentős, ami $1 \text{ t ha}^{-1} \text{ év}^{-1}$ meddőveszteség esetén

az átlagos nehézfém-koncentrációkat figyelembe véve (Zn-terhelés 292 g ha⁻¹ év⁻¹, Pb 181 g ha⁻¹ év⁻¹, Cu 113 g ha⁻¹ év⁻¹, Cd 17,9 g ha⁻¹ év⁻¹) egy nagyságrendi csökkenést jelent.

3.6. A FPXRF spektrometria alkalmazásának feltételei a környezetállapot- felmérésben

A kockázatelemzéshez, illetve kármentesítési technológia kiválasztásához és alkalmazásához az in situ szennyezettség-feltárás hatékony módszere a terepi hordozható röntgen-fluoreszcenciás spektrometria, mely során előkészítés nélkül, nagy mintaszám mellett végezhető mérések. Zn és Pb esetében a kapott adatok az ICP-OES módszerrel mérhető értékekkel – mátrixtípusonként (bányameddő: $r^2_{Zn}=0,94$, $r^2_{Pb}=0,90$, $r^2_{Cu}=0,60$; talaj: $r^2_{Zn}=0,99$, $r^2_{Pb}=0,99$; növény: $r^2_{Zn}=0,92$, $r^2_{Cu}=0,62$) eltérő – lineáris összefüggésben vannak, így a szükséges kis számú laboratóriumi ellenőrző méréssel – mátrixspecifikusan – korrigálhatók az FPXRF módszerrel mért értékek (7. táblázat).

7. táblázat: FPXRF és ICP-OES módszerrel meghatározott elemkoncentráció kapcsolata bányameddő minták esetében, lineáris regresszió, $Y=a+bX$

elem	egyenlet	N		standard hiba	T	P	r^2
Zn	(ICP) = 66 + 0,998 (XRF)	55	a	142,8	0,46	0,644	0,94
			b	0,035	28,53	0,000	
Pb	(ICP) = - 62,4 + 1,21 (XRF)	42	a	52,41	-1,19	0,241	0,90
			b	0,065	18,62	0,000	
Cu	(ICP) = 58,9 + 0,664 (XRF)	34	a	43,53	1,35	0,185	0,60
			b	0,096	6,92	0,000	

A nedvességtartalom szintén lineáris összefüggést mutat az FPXRF módszerrel meghatározott elemtartalommal, a Zn és Pb esetében az összefüggés alapján extrapolációval kiküszöbölhető a nedvességtartalom mérés pontosságára gyakorolt negatív hatása (8. táblázat).

8. táblázat: FPXRF módszerrel meghatározott elemkoncentráció függése a víztartalomtól, lineáris regresszió, $Y=a+bX$

elem	egyenlet	N		standard hiba	T	P	r^2
Zn	(Zn) = 15520 - 316 víztart %	30	a	510,7	31,59	0,000	0,81
			b	49,07	-9,52	0,000	
Pb	(Pb) = 2000 - 37,2 víztart %	30	a	24,43	81,89	0,000	0,90
			b	2,347	-15,86	0,000	
Cu	(Cu) = 1306 - 17,7 víztart %	27	a	72,66	77,97	0,000	0,18
			b	7,484	-2,36	0,026	

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A szekvens extrakciós vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a savas bányameddők Zn-, Cu-, Cd- és Pb-tartalma döntően a királyvíz-oldható frakcióban jelenik meg, azaz szulfidos formában jellemző. A semleges kémhatású meddők esetében ugyanakkor a Zn jelentős része EDTA-oldható. A növényzettel borított semleges meddők esetében emellett az Pb a NaOH-oldható frakcióban nagyobb arányban mérhető.
2. A talajoszlopos vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a meddők esetében a kezdeti deszorpciós folyamatokat követően állandósul a kimosódó nehézfém-koncentráció, valamint elsőrendű kinetikai összefüggés alapján meghatároztam a kimosódás mértékét.
3. A vizsgált savas bányameddő vizes fázisának kémhatás függvényében modellszámítással kapott és mért elemtartalma alapján megállapítottam, hogy a Zn és Cd oldatbeli koncentrációját az oldódási-csapadékképződési egyensúlyok határozzák meg, míg a Cu és Pb esetében a kémhatás növekedésével kicsapódó Fe-hidroxidon való adszorpció a csapadékképződési folyamatokkal együttesen határozza meg az oldatbeli koncentrációértékeket.
4. A vízhatás alatt álló és háromfázisú bányameddő szelvényekben a nehézfém-koncentráció, szemcseméret-eloszlás és kémhatásprofil alapján zonalitást mutattam ki, és megállapítottam, hogy a vízhatás alatt álló területeken mélyebb rétegben alakult ki a neutralizációs zóna.
5. A bányameddő térbeli vegetációs mintázata, valamint a nehézfém-koncentráció és kémhatás összefüggéseit térinformatikai és statisztikai elemzések alapján értékeltem, és igazoltam, hogy a növényzet előfordulását a kémhatás határozza meg.
6. Szignifikáns korrelációt mutattam ki a biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére kidolgozott Lakanen-Erviö extrakcióval oldatba vihető elemhányad és a teljes elemkoncentráció között a vizsgált bányameddők esetében.
7. Megállapítottam, hogy savas kémhatású meddők esetében a komplexképzővel kioldódó elemhányad nem tér el az azonos mértékű kémhatásváltozás mellett kioldható elemtartalomtól, míg a semleges kémhatású meddőből a Zn és Cd egy nagyságrenddel, a Cu és Pb több nagyságrenddel nagyobb koncentrációban mérhető, és az egyensúlyi állapotot közelítve állandósuló értékhez tart. A megállapítás a fitoremediációs, illetve

kelátképzőkkel elősegített fitoextrakciós technológiák alkalmazhatóságának megítélésakor hasznosítható.

8. A bányameddők vegetációjának felmérésével, valamint a vizsgálati területen leggyakrabban előforduló fajok akkumulációs és transzlokációs tulajdonságainak számszerűsítésével hozzájárultam a fitoremediációs technológiákban potenciálisan alkalmazható növényfajokkal kapcsolatos ismeretek bővítéséhez.
9. Kidolgoztam az FPXRF spektrometriás módszer terepi alkalmazási feltételeit a mátrixhatás és a nedvességtartalom függvényében. Mátrixtípusonként (bányameddő, talaj és növény) meghatároztam a Zn, az Pb és a Cu esetében az FPXRF és ICP-OES módszerrel mért értékek közötti matematikai összefüggéseket.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

Magyar nyelvű könyv, jegyzet

TAMÁS J. (szerk.) – KOVÁCS E.: 2002. Talajremediáció. DE ATC MTK, (EU PHARE 36) Debrecen, 1-242. p. ISBN 936 472 6585

Magyar nyelvű lektorált konferencia, közlemény

SZABÓ L. – TAMÁS J. – TÓTH P. – KOVÁCS E. – FODOR L.: 2003. Ólom-szennyezés migrációjának vizsgálata talajokon – esettanulmány. „Mikroelemek a táplálékláncban” nemzetközi tudományos konferencia, Budapest–Nyíregyháza, 221-229.

KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2003. A kémhatás és a vegetációs mintázat térbeli összefüggései nehézfémekkel szennyezett területen, Agrártudományi Közlemények (Acta Agraria Debreceniensis), 140-143.

KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2002. A Surfer 7.0 alkalmazási lehetőségei a talaj-szennyezés modellezésében, In Proceedings: Informatika a felsőoktatásban 2002 konferencia, Debrecen, 1350-1355. ISBN 963 472 691 7

KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2002. Terepi röntgen-fluoreszcens spektrométer megbízhatóságának elemzése, Innováció – A tudomány és gyakorlat egysége az ezredforduló agráriumban, mezőgazdasági, vidékfejlesztési, környezetvédelmi tudományos és szaktanácsadási nemzetközi konferencia, Debrecen, 11-17.

ALICZKI K. – KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2002. Fitoremediációra alkalmas növényfajok azonosítása, fémakkumuláló képességük vizsgálata, Innováció – A tudomány és gyakorlat egysége az ezredforduló agráriumban, mezőgazdasági, vidékfejlesztési, környezetvédelmi tudományos és szaktanácsadási nemzetközi konferencia, Debrecen, 124-130.

KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2002. Fitoremediációs technológia alkalmazhatóságának vizsgálata térinformatikai módszerekkel. Agrártudományi Közlemények (Acta Agraria Debreceniensis), 51-56.

Idegen nyelvű lektorált konferencia, közlemény

J. TAMÁS – E. KOVÁCS: 200x. Vegetation pattern and heavy metal accumulation at a mine tailing at Gyöngyösoroszi, Hungary. *Z. Naturforsch. C* **xx**, xxx-xxx. *közlésre elfogadva*

E. KOVÁCS – W.E. DUBBIN – J. TAMÁS: 200x. Influence of hydrology on heavy metal speciation in a Pb-Zn mine tailing. *Environ. Pollut.* **xx**, xxx-xxx. *közlésre benyújtva*

L. SIMON – J. TAMÁS – E. KOVÁCS – B. KOVÁCS – B. BIRÓ: 200x, Stabilization of Metals in Mine Spoil with Amendments, Arbuscular Mycorrhizal Fungi and Red Fescue Growth. *J. Environ. Qual.* **xx**, xxx-xxx. *közlésre benyújtva*

J. TAMÁS – E. KOVÁCS: Relationships between heavy metals and vegetation in an abundant mine tailing at Gyöngyösoroszi, Hungary. In: Phytoremediation: Environmental and Molecular Biological Aspects, OECD Workshop, September 9-12, 2004, Mátraháza, Hungary, 70.

P. BURAI – J. TAMÁS – E. KOVÁCS: 2004. Evaluation of erosion risk at an abundant heavy metal mining site. In Á. Kertész, A. Kovács, M. Csuták, G. Jakab, B. Madarász (eds.), Proceedings of 4th International Congress of the ESSC, Budapest, Hungary, 226-228.

J. TAMÁS – E. KOVÁCS: 2003. Evaluation of migration of heavy metal containing sediment resulting from water erosion using a geo-information model. In: EFITA 2003 Information technology for a better agri-food sector, environment and rural living. Proceedings. (Harnos, Zs., Herdon, M., Wiwczarowski T.B. (eds.), University of Debrecen, Vol. 2., 796-800. ISBN 963 472 768 9

E. KOVÁCS – J. TAMÁS: 2002. Spatial multi-objective decision making in phytoremediation of mining areas. In: Soil Science: Past, Present and Future. Proceedings. (Boruvka, L., ed.) Czech University of Agriculture, Prague, 313-323. ISBN 80 213 0886 9

J. TAMÁS – E. KOVÁCS: 2002. Error propagation from sampling strategy to analysis – phytoremediation of heavy metal polluted site, 20th European Conference of the Society of Environmental Geochemistry and Health on “Heavy Metal Contamination and the Quality of Life”, Debrecen, 42.

J. TAMÁS – E. KOVÁCS: 2002. Characterisation of heavy metal polluted site for a phytoremediation project, In Proc.: 10th International Trace Element Conference, New Results in the trace element research, Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Budapest, 318-333.

J. TAMÁS – E. KOVÁCS – P. TÓTH: 2002. Modelling of heavy metal polluted sites. The 2002 Scientific Session of the Oradea University, „The environment resources and sustainable development”, In: Analele Universității din Oradea. Fascicula Agricultura, I.S.S.N., Oradea, Romania, 13-18.

E. KOVÁCS – I. PECHMANN – J. TAMÁS: 2002. On site selection of plants for phytoremediation. XII. European Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Vienna, Austria

Magyar nyelvű nem lektorált konferencia

KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2003. A minta víztartalmának hatása a terepi röntgen-fluoreszcens spektrométer megbízhatóságára. „A környezetállapot értékelés korszerű módszerei” tudományos konferencia, Gyöngyösorszi

TÓTH P. – KOVÁCS E. – TAMÁS J. – KARDEVÁN P. – VEKERDY Z. – RÓTH L.: 2003. A Hiperspektrális távérzékelés szerepe szennyezett területek környezetállapot értékelésében. „A környezetállapot értékelés korszerű módszerei” tudományos konferencia, Gyöngyösorszi

KOVÁCS E. – TAMÁS J.: 2001. Nehézfém-szennyezés térbeli heterogenitásának meghatározása a környezetállapot-értékelés során. XV. Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás, Siófok, 261.

KOVÁCS E.: 2001. Nehézfémekkel szennyezett területek állapotfelmérésének módszertani fejlesztése. Debreceni Tudományos Napok 2001., Az Észak-Alföldi Régió mezőgazdasága és vidékfejlesztése. Regionális tudományos tanácskozás és konferencia, Debrecen