

1. BEVEZETÉS, KUTATÁSI CÉLKITŰZÉSEK

... Művészetben és tudományban csakúgy, mint tetteinkben s cselekedeteinkben mindig az a lényeg, hogy a tárgyat tisztán ragadjuk meg és természetének megfelelően kezeljük.

... A tudomány elsődleg abban segít nekünk, hogy a csodálkozást, amire a természet kényszerít, valamelyest megkönnyíti; nemkülönben hogy az egyre felfokozottabb élet új s új készségeit kelti, melyekkel ami káros, hárítható, ami hasznos, terjeszthető.

(Goethe)

A kémiai környezetterhelés, különösen a potenciálisan toxikus elemek, illetve nehézfémek okozta környezetszennyezés meghatározó egészségügyi, biológiai, ökológiai jelentőséggel bír. Ennek oka, hogy ezek az elemek biológiailag nem bonthatók le, az élő szervezetekben felhalmozódhatnak, továbbá biokémiai reakciók eredményeként mérgezési tüneteket okozhatnak. Sok nehézfém a biotikus és abiotikus rendszerek megváltozásának hatására mobilizálódik. A nyersanyag-kitermelés, energia-előállítás, stb. a nehézfémek mobilizációjához igen jelentős mértékben hozzájárul, sok fém biogeokémiai anyagfolyama ma túlnyomóan antropogén eredetű (PAPP és KÜMMEL, 1992).

Ennek tükrében 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, és az élő szervezetek számára nem esszenciális képviselőik már kis koncentrációban is mérgezőek (HODGSON et al., 1988).

A környezetben igen változatos kémiai formák jellemzőek, amelyek egyensúlyi folyamatokban egymásba alakulhatnak, így toxicitásuk és mobilitásuk jelentősen változhat a dinamikusán változó környezeti feltételeknek megfelelően. A biogeokémiai körforgalom összetettsége miatt a mikroelemek, illetve nehézfémek forgalmának megismeréséhez külön és részleteiben szükséges vizsgálni a talajok, növények, levegő és víz ásványi elemeinek változását (KÁDÁR, 1991; GUPTA et al., 1996).

A környezeti elemek és a bioszféra komplex rendszerében lejátszódó folyamatok minél átfogóbb megismerése azért is fontos, mert ezen ismeretek birtokában a víz- és talajszennyezés hordozta kockázatok – a toxikus elemek mozgékonyságának és felvehetőségének szabályozásával – mérsékelhetők. A szennyezésterjedés becslése, ideértve a hidrogeológiai viszonyok által meghatározott beszivárgó vízzel, valamint a

domborzati és éghajlati viszonyok által meghatározott víz- és szélérózióval történő szennyezést, továbbá a táplálékláncon keresztüli toxikus elem felvételt, feltételezi a környezeti kockázatot jelentő elemkoncentrációk ismeretét, ezért szükséges a meghatározó folyamatok mechanizmusának feltárása (DUDKA és ADRIANO, 1997).

A teljes elemtartalom ismerete önmagában nem nyújt információt a biológiai hatások, és ezen keresztül a környezeti és humán-egészségügyi kockázat becsléséhez. Az elemek speciációja, illetve a geokémiai formák határozzák meg közvetlenül a környezeti elemekben való viselkedésüket, így a mobilitási viszonyokat és a potenciális biológiai felvehetőséget (TEMPLETON et al., 2000; ROBERTS et al., 2003).

Egy elem kémiai viselkedését és biológiai hatását adott körülmények között különböző sajátságainak kombinációja határozza meg, amelyek közé sóinak oldhatósága, redoxi sajátsága, komplexképző hajlama és biológiai felvehetősége tartozik (FÖRSTNER, 1993). Az elemek speciációja az adott környezeti elem – földtani közeg, felszíni és felszín alatti víz – fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságaitól függ, így a vizes fázis kémhatásától, az ionerősségtől és szerves, illetve szervesetlen komplexképző ligandumoktól, a szilárd fázist jellemző agyag- és szervesanyag-tartalomtól, illetve a fém(hidr)oxidok és egyéb csapadékok jelenlététől, valamint a légnemű fázis összetételétől (TEMMINGHOFF, 1998).

Specifikus megközelítést igénylő terület a bányászati tevékenységből származó szennyezőanyagok, 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 való 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 (SCOKART et al., 1983; SHAW et al., 2000).

A bányameddők rekultivációjára, gazdasági és technológiai megvalósíthatóság helyspecifikus elemzésével, egyre szélesebb körben vizsgált lehetőség a fitoremediáció (CUNNINGHAM et al., 1995; CHAPPELL, 1998; LAKATOS et al., 2001; SIMON, 2004).

A fitoremediációs technológia előtérbe kerülését a környezeti kockázat relatíve kis mértéke teheti lehetővé, mivel a szennyezőanyagok, fizikai, kémiai, biológiai

paraméterei, és a környezeti elemekkel való kölcsönhatások sajátosságai révén, nem mutatnak olyan fokú diszperziót, ami közvetlenül rövidtávon veszélyeztetné a felszíni és felszín alatti vizeket, valamint a földhasználat sem képvisel humán-egészségügyi kockázatot.

A vegetáció szerepe a vízháztartás módosításával, valamint az erózióvédelemmel kettős, továbbá megvalósul a tájbaillesztés is. A fitoextrakciós jelenségek, azaz a növények nehézfém-felhalmozó képessége, a bányameddőkben mérhető nagyságrendek miatt elhanyagolható jelentőségűek, ugyanakkor a bányameddők vegetációjának kutatása értékes ismeretanyagot szolgáltat a kis mértékben szennyezett területeken alkalmazható potenciális növényfajok élettani jellemzőit tekintve (KAMNEV és LELIE, 2000).

Eddigi ismereteink alapján a bányameddők nehézfém-tartalmával kapcsolatos komplex rendszerekről, amelyek meghatározzák a nehézfémek speciációját, migrációs sajátosságait, valamint potenciális biológiai felvehetőségét és e jelenségen keresztül az általuk képviselt környezeti kockázatot, megállapítható, hogy: (1) a bányameddőkben jellemző szulfidos formában kötött nehézfémek mobilitása a környezeti feltételektől erősen függő és elemenként változó, területspecifikusan szükséges az elemzés a kockázat becsléséhez; (2) az oldatbeli koncentrációkat az adszorpció-deszorpció és oldódási-csapadékképződési egyensúlyok együttesen határozzák meg, arányuk azonban a szennyezőanyagokkal terhelt talajok és a bányameddők esetében eltérő mértékű; (3) a bányameddőkön jellemző természetes vegetáció vizsgálata ökológiai, kockázatbecslési, illetve remediációs szempontból jelentős, a vegetációmintázat utalhat a fitotoxicitást meghatározó tényezőkre, az akkumulációs sajátosságok vizsgálata növényélettani és fitoextrakciós szempontból jelentős, míg a nehézfém-tűrő fajok azonosítása erózióvédelem szempontjából számottevő; (4) a kötési formák feltárására alkalmazott extrakciós eljárások eredményei más kiegészítő vizsgálatokkal együttesen értékelendők, mivel az extrahálószer nem teljesen szelektív, talaj, üledék vagy bányameddő esetében eltérő hatékonyságúak és elemenként is változó eredményt adnak, míg a SEM¹/EDX², illetve XRD³ vizsgálatok nem mindig kellően érzékenyek.

¹ pásztázó elektronmikroszkópia

² energia-diszperzív röntgenfluoreszcenciás spektrometria

³ röntgendiffrakció

Kutatómunkám során e megállapítások tükrében az alábbi célkitűzéseimet fogalmaztam meg, melyek a Gyöngyösorszin található Pb és Zn bányászati meddőanyagokkal terhelt területek környezeti állapotának, valamint a bányameddő által okozott potenciális környezeti kockázat becslésének és potenciális csökkentésének részét képezik:

I. 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.

II. Környezeti feltételek bányameddő nehézfém-forgalmára (Cd, Cu, Pb és Zn) gyakorolt hatásainak elemzése

- a kimosódás kinetikájának elemzése talajoszlopos vizsgálatok alapján;
- sav-bázis pufferkapacitás vizsgálata;
- nehézfém-koncentráció változásának számítógépes és kísérleti úton való elemzése a kémhatás függvényében, valamint savas és lúgos lépcsős rázatásos kezelés hatásának vizsgálata a nehézfém-kimosódásra;
- vízhatás elemzése a nehézfémek speciációjára, migrációjára és potenciális biológiai felvehetőségére SEM/EDX, XRD és extrakciós módszerekkel.

III. Nehézfémek (Cd, Cu, Pb és Zn) és növényzet bányameddőn jellemző kapcsolatrendszerének elemzése

- biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslése Lakanen-Erviö és forróvizes frakcionált extrakciós módszerrel;
- 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.

IV. A FPXRF⁴ spektrometria alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata bányameddőn, Cu-, Pb- és Zn-koncentráció in situ mérése

- a mátrixhatás elemzése;
- a nedvességtartalom hatásának elemzése.

⁴ terepi hordozható röntgenfluoreszcenciás spektrometria

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A nehézfémek fogalma

A szakirodalom gyakran hivatkozik bizonyos elemek (általában fémek és félfémek) csoportjára, mint nehézfémekre, különösen a környezetszennyezés és az (öko)toxikológia terén. A fogalom azonban nem egyértelmű, használata nem következetes (DUFFUS, 2002).

Tudományos vonatkozású hivatkozás nehézfémekre már az 1930-as években napvilágot látott, ugyanakkor a IUPAC⁵ – vagy más hivatalos szervezet – által ajánlott kémiai nevezéktan nem tartalmazza a „nehézfémek” kifejezést (McNAUGHT és WILKINSON, 1997).

Nincs összefüggés a nehézfémek összefoglaló névvel illetett elemek sűrűsége vagy más fizikai-kémiai tulajdonságai, sem pedig az (öko)toxikológiai sajátosságai között, mégis számos fogalmi meghatározás vette alapul e sajátosságokat.

Az elemek sűrűségét véve alapul széles skálán ($3,5 - 7 \text{ g cm}^{-3}$) jellemző az az érték, amely felettivel jellemzett fémeket bizonyos szerzők a nehézfémek csoportjába soroltak. Gyakran az 5 g cm^{-3} feletti sűrűségű fémeket tekintik nehézfémeknek (BREWER és SCOTT, 1983).

Mások az atomtömeg alapján értelmezik a nehézfém fogalmát, így HAMPEL és HAWLEY (1982) szerint nehézfémek a nátriumnál nagyobb atomtömegű elemek, míg RAND és mtsai (1995) a szkandiumnál jelölik meg a határt.

Gyakran hivatkoznak a nehézfémekre azok konkrét megnevezésével. SCANLON (1975) szerint a Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Nb, Ag, Cd, Sn, Hg és Pb tartozik a nehézfémek csoportjába, LEEPER (1978) szerint a Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb és Zn, míg SCOTT és SMITH (1981) szerint a nehézfémek csoportjába sorolt elemek: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se és Zn.

TVER szerint (1981) nehézfémek alatt az olyan fémes elemek ionjait értjük, mint a Cu, Zn, Fe, Cr és Al. Az *Oxford Dictionary of Chemistry* (1999) a rezt, az ólmot, a nikkelt és a cinket emeli ki. A 2000/532 EC szerint nehézfém az Sb, As, Cd, Cr(VI), Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Te, Tl, Sn bármely vegyület vagy fémes formában.

A „nehézfémek” fogalom helyett gyakran toxikus elemekként hivatkozik az irodalom a fent említett elemekre (HODGSON et al., 1988), ami elsősorban e fémek és félfémek

vegyületeinek környezeti, biológiai, illetve toxikológiai hatását figyelembe vevő szemléletmódot tükrözi.

A fémek adott élő szervezetekben betöltött szerepét figyelembe véve nem egyenértékű a nehézfém és toxikus elem fogalma, például a növények számára esszenciális nyomelemek közül a Fe, Mn, Zn, Cu és Mo fémekre nehézfémekként hivatkozunk, amelyek nem toxikusak, csak adott koncentráció felett (FRIEDLAND, 1989).

A potenciális toxicitás megítélésakor a középpontban a fémek és félfémek, valamint ionjaik és vegyületeik biológiai felvehetősége áll, amit pedig alapvetően az atomszerkezetük határoz meg, így csoportosításuk pusztán a periódusos rendszerben elfoglalt helyük alapján is lehetséges.

Egy ilyen szemlélet szerinti csoportosítás az „A”⁶, „B”⁷ és „közbenső”⁸ osztályba sorolás (AHRLAND et al., 1958). Az „A” osztályba a kevésbé polarizálható elemek (alkáli- és alkáliföldfémek, szkandium-csoport, alumínium, lantanidák, aktinidák) tartoznak, amelyek inkább oxigén atomokhoz koordinálódnak, a „B” osztályba pedig a könnyen polarizálható elemek (Rh, Ir, Pd, Pt, (Cu), Ag, Au, Hg, Tl, (Pb), Bi), amelyek inkább kén és nitrogén atomokhoz. A „közbenső” elemek közé az alábbi elemeket soroljuk: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, (Cu), Zn, Cd, Ga, In, Sn, (Pb), As és Sb. E csoportosítás a komplexképző sajátságon keresztül utal a toxicitásra (NIEBOER és RICHARDSON, 1980).

SPOSITO (1988) szerint egy esszenciális vagy toxikus elem akkor biológiailag felvehető, ha olyan kémiai formában van, ami hozzáférhető a növények számára és az elemfelvételt követően az életjelenségekre hatással van. A hozzáférhetőség a növények folyamatos fejlődését figyelembe vevő időskálának megfelelően definiált, az életjelenségekre való hatás pedig fejlődést, biomassza-növekedést jelent az esszenciális elemeknél, míg fitotoxicitást a toxikus elemeknél.⁹

A növényekre és mikroorganizmusokra gyakorolt toxikus hatása tekintetében, ami rövid időtartam alatt jelentkezik, az oldatbeli szabad fémionok koncentrációja meghatározó, míg a hosszú távon vizsgált fémfelvételt nagymértékben a teljes oldatbeli fémkoncentráció határozza meg, valamint a közeg (talaj) azon tulajdonságai, amelyek e koncentráció fenntartásához hozzájárulnak (McBRIDE, 1994).

⁵ International Union of Pure and Applied Chemistry

⁶ soft

⁷ hard

⁸ borderline

⁹ „... an essential or a toxic element is bioavailable if it is in a chemical form that plants can absorb readily and if, once absorbed, it affects the life cycle of the plant.”

2.2. A nehézfémek toxicitása, általuk okozott környezeti kockázat

A toxikus elemek és vegyületek potenciálisan káros környezeti hatásainak becslése elengedhetetlen részét képezi minden környezetvédelmi vonatkozású szabályozásnak és végrehajtásnak. A kockázatelemzési folyamat összetett, kiterjed a potenciális kockázat meglétének (szennyező forrás, terjedési útvonal és expozíciót viselő) azonosítására, a dózis-válasz kapcsolatrendszer elemzésére, az expozíció mértékének értékelésére, illetve az ártalmas hatások előfordulásának és mértékének becslésére (GRUIZ, 1999).

A kockázatelemzés terminológiájával kapcsolatosan a '80-as évektől jelentek meg közlemények, a U.S. EPA 1992-ben jelentetett meg tanulmányt. Az 1999-ben megjelent egységesített nevezéktant az IPCS/OECD¹⁰ jelentése tartalmazza (LEWALLE, 1999). Ezen alapszik DUFFUS (2001) összefoglaló jellegű közleménye, amelyben ismerteti a kockázat- és veszélybecslés, valamint a kockázatelemzés és veszélykezelés kapcsolatrendszerét.

A szennyezett talajok nehézfém-koncentrációjának meghatározása mellett a szennyezőanyagok talajban élő mikroorganizmusokra, magasabb rendű növényekre és állatokra, valamint a felszíni és felszín alatti vizekre, illetve a levegőminőségre gyakorolt hatásának vizsgálata alapvető információkat szolgáltat a környezeti kockázat megítélésében (GUPTA és ATEN, 1993).

A kockázatbecslés egy háromszintű megoldását GUPTA és mtsai (1996) javasolták, amelynek alapja a mobilis és mobilizálható elemtartalom ismeretében történő – tudományosan megalapozott – döntéshozatal, amely eredményeként mind ökológiai, mind pedig gazdasági szempontból megfelelő remediációs technológia választható.

GUPTA és mtsai (1996) a különböző extrakciós eljárásokkal talajokban becsülhető elemformák egy rendszerét és sajátosságait (1. táblázat), valamint az elemformák, a szennyezésterjedési útvonalak és a receptorok kapcsolatrendszerét is összefoglalták.

Bányameddőkre specifikus kvalitatív kockázatelemzési módszert XENIDIS és mtsai (2003) dolgoztak ki.

A toxicitással kapcsolatos nevezéktant a IUPAC 1993-ban tette közzé (DUFFUS, 1993). Az anyagok toxicitása (mérgező tulajdonsága) a károsodást okozó dózis ismeretében jellemezhető. Azonban meg kell különböztetnünk az esszenciális elemeket (Cu, Zn, Ni, Co, Mo, stb.), amelyek adott optimális dózistartományon kívül az élő szervezetre káros hatást gyakorolnak, kis mennyiségben hiánybetegséget, nagy adagok esetén mérgezést

¹⁰ International Program on Chemical Safety/Organisation of Economic Cooperation and Development

okoznak, míg a mérgező anyagok (Pb, Cd, stb.), adott küszöbérték felett, igen kis koncentrációban is károsak. Az esszenciális elemekre és a toxikus elemekre jellemző dózis-válasz összefüggés jellegzetes, jól elkülöníthető, az előbbi minimumgörbével, míg az utóbbi szigmoid görbével írható le (BREWER és SCOTT, 1983; DUFFUS és WORTH, 2001).

1. táblázat: Extrakciós eljárások talajokban jellemző elemformák vizsgálatára (GUPTA et al., 1996)

<i>frakció</i>	<i>jellemzők</i>	<i>extrakciós eljárás</i>
teljes elemtartalom	nem aktív + potenciálisan aktív (mobilizálható)	erős savas kivonószerek: királyvíz, forró HNO ₃ , HCl
mobilizálható elemtartalom	potenciálisan aktív + aktív = biológiailag potenciálisan felvehető vagy potenciálisan kimosódó	pufferolt és nem pufferolt komplex (kelát-) képzők: NH ₄ Oac + EDTA, EDTA, ecetsav, DTPA + CaCl ₂
mobilis elemtartalom	aktív = biológiailag felvehető és könnyen kimosódó	semleges, nem pufferolt sóoldatok: NaNO ₃ , CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃
immobilis elemtartalom	teljes – mobilizálható = nem reaktív	

Az egyes nehézfémek legtoxikusabb formáit, valamint fitotoxicitásuk és emlősökre gyakorolt toxicitásuk relatív mértékét a 2. táblázatban, míg a nehézfémek toxicitási sorrendjét az egyes élő szervezetekre a 3. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat: Speciáció és toxicitás összefüggései (HAYES és TRAINA, 1998)

<i>elem</i>	<i>legtoxikusabb forma</i>	<i>fitotoxicitás</i>	<i>emlősökre vonatkozó toxicitás</i>
As	AsO ₄ ³⁻ , As(CH ₃) ₃	közepes koncentrációban	nagy koncentrációban
Cd	Cd ²⁺	közepes koncentrációban	kis koncentrációban
Co	Co ²⁺	közepes koncentrációban	kis koncentrációban
Cr	CrO ₄ ²⁻	közepes koncentrációban	kis koncentrációban
Cu	Cu ²⁺	közepes koncentrációban	közepes koncentrációban
Hg	Hg ²⁺ , (CH ₃) ₂ Hg	nagy koncentrációban	kis koncentrációban
Ni	Ni ²⁺	közepes koncentrációban	közepes koncentrációban
Pb	Pb ²⁺	közepes koncentrációban	kis koncentrációban
Zn	Zn ²⁺	nagy koncentrációban	nagy koncentrációban

3. táblázat: Bizonyos élő szervezetekre megadható az egyes elemek toxicitási sorrendje (NIEBOER és RICHARDSON, 1980)

<i>élő szervezet</i>	<i>toxicitási sorrend*</i>
Algák (<i>Chlorella vulgaris</i>)	Hg>Cu>Cd>Fe>Cr>Zn>Ni>Co>Mn
Gombák	Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe>Ca
Poaceae (<i>Hordeum sp.</i>)	Hg>Pb>Cu>Cd>Cr>Ni>Zn
Protozoák (<i>Paramecium</i>)	Hg, Pb>Ag>Cu, Cd>Ni, Co>Mn>Zn
<i>Polycelis</i>	Hg>Ag>Au>Cu>Cd>Zn>Ni>Co>Cr>Pb>Al
<i>Neanthes</i>	Hg>Cu>Zn>Pb>Cd
Halak (tüskés pikó)	Ag>Hg>Cu>Pb>Cd>Au>Al>Zn>Ni>Cr>Co>Mn
Emlősök (patkány, egér, nyúl)	Ag, Hg, Tl, Cd>Cu, Pb, Co, Sn, Mn, Zn, Ni, Fe, Cr>Al

*: Az egyes fémek ionjaira

A fémionok toxicitását a vizsgált élő szervezet fajtája mellett az elemek speciációja, a felvehetősége, a koncentrációviszonyok és az elemfelvétel módja, illetve kinetikája határozza meg (NIEBOER és RICHARDSON, 1980).

Egy elem speciációja alatt különböző specieszei¹¹ közti megoszlását értjük, amelyek izotópösszetétel, elektronszerkezet, oxidációs állapot, komplexforma vagy molekulaserkezet alapján megkülönböztethetők (TEMPLETON et al., 2000).

OCHAI (1977) szerint a fémionok toxicitásának mechanizmusai három kategóriába sorolhatók: (1) biológiai szerepet betöltő molekulák (enzimek, polinukleotidok) funkció csoportjainak blokkolása; (2) létfontosságú fémionok helyettesítése, kiszorítása; (3) aktív konformáció módosítása pl. enzimek esetében. A nehézfémek toxicitását ROSS (1994) szerint meghatározó tényezőket talaj-növény rendszerekben a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat: A nehézfémek toxicitását meghatározó tényezők talaj-növény rendszerekben (ROSS, 1994)

	<i>tényezők</i>
<i>a nehézfém sajátosságai</i>	kémiai forma biológiai felvehetőség tartózkodási idő az élő szervezetben dózis expozíciós útvonal
<i>hatásmechanizmus</i>	letális vagy szubletális kölsönhatások más elemekkel kumulatív hatások akut vagy krónikus fejlettségi állapottól függő vagy független
<i>célfelületek az expozíciót viselőnél</i>	szaporodás légzési funkciók fotoszintetikus aktivitás génállomány

A nehézfémek toxicitása alapvetően a donorerősségtől függ, azaz az oxigénhez, kénhez és nitrogénhez való affinitásától, valamint a méret- és geometriai viszonyoktól. Emellett a semleges töltésű – nehézfém-tartalmú – részecskék membrántranszportja könnyű.

Az elemek toxicitási sorrendjében az élő szervezetek fajtájától függetlenül van szabályszerűség, általánosságban megállapítható, hogy a „B” osztályba sorolt elemek toxikusabbak a „közbenső” elemeknél, míg az „A” típusúak a leginkább toxikusak (SPOSITO, 1988). Ennek oka, hogy a leginkább toxikus elemek az Ochai által leírt mechanizmusok mindegyikében részt vesznek (NIEBOER és RICHARDSON, 1980).

2.3. A környezet hatása a nehézfémek sorsára

2.3.1. A nehézfémek biogeokémiai körforgalma

¹¹ „Chemical species: specific form of an element defined as to isotopic composition, electronic or oxidation state, and/or complex or molecular structure” (IUPAC Recommendation, 2000)

A nehézfémek természetes körülmények között a talajban és földtani képződményekben az élő szervezetek számára többnyire nem hozzáférhető formában, ásványokként vannak jelen. A biogeokémiai körforgalomba természetes úton e képződmények mállásával kerülnek (5. táblázat). Például a vulkáni eredetű és metamorf kőzetek, így az olivin vagy augit mállásával jelentős mennyiségű Mn, Co, Ni, Cu és Zn kerül a növények számára felvehető formába. Számos nehézfém nagyrészt szulfidok formájában található meg a természetben, így az Pb galenit, a Hg cinnabarit, a Cu kalkopirit vagy a Zn szfalerit formájában. A Cd általában a Zn-kel fordul elő a hasonló ionsugaruk és elektronegativitásuk miatt. Egyes elemek izomorf helyettesítés révén találhatók meg bizonyos ásványokban, így az Pb^{2+} a K^+ helyére épülve szilikát ásványokban, a Ni^{2+} a Fe^{2+} -t helyettesítve a piritben, vagy a vulkáni kőzetekben a Cr(III) a Fe(III), illetve a Cr(VI) az Al^{3+} helyére épülve (ROSS, 1994).

5. táblázat: Nehézfém-tartalmú ásványok és mállási sajátságuk (ROSS, 1994)

<i>mállásra való hajlam</i>	<i>ásvány</i>	<i>nehézfém-tartalom</i>
	olivin	Mn, Co, Ni, Cu, Zn
	anortit	Mn, Cu, Sr
	augit	Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
	albit	Cu
	biotit	Mn, Co, Ni, Cu, Zn
	ortoklász	Cu, Sr
	muszkovit	Cu, Sr
	magnetit	Cr, Co, Ni, Zn

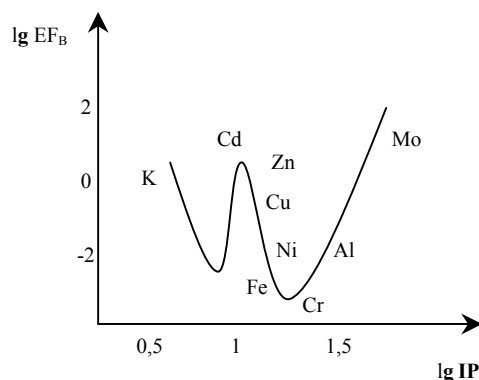
A nehézfémek gyakorisága a különböző földtani képződményekben – természetes körülmények között – adott átlagos koncentrációértékekkel jellemezhető, amit az elemek olvadékokban, vizes, gáz-, illetve szilárd fázisban végbemenő folyamatainak természete határoz meg a természetben előforduló vegyületek kiválásának és oldatba jutásának törvényszerűségei mellett (GRASSELLY, 1995).

A talajban lévő ásványi alkotórészek és a talajoldat között lejátszódó határfelületi folyamatok nagymértékben meghatározzák az egyes elemek geokémiai körfolyamatait. A talajoldat összetétele függ az ásványok mállási sajátságaitól és a csapadékképződési folyamatoktól, amelyekben a határfelület alapvető szerepet játszik. Emellett az ásványi felületek katalizátorai is lehetnek egyes kémiai vagy biokémiai reakcióknak. A határfelületi folyamatok összetettek, az egyes reakciótípusok, így az adszorpció, deszorpció, ioncsere, csapadékképződés, oldódás és elektrontranszfer folyamatok nem határolódnak el egymástól, komplex rendszert alkotnak (DAVIES és HAYES, 1986).

Az elemek élőszervezetekben és földtani képződményekben jellemző koncentrációjának összefüggései azok ionpotenciáljával a Banin-Navrot görbékkel írhatók le (1. ábra). E

görbék nagymértékben hasonlóak a szárazföldi növényekre, állatokra és a talaj mikroflórájára egyaránt (BANIN és NAVROT, 1975).

Az egyes elemek talajban és növényekben jellemző sajátságait, megoszlási arányait részletesen, elemenként KABATA-PENDIAS (2000) ismerteti.



1. ábra: Banin-Navrot görbe szárazföldi növényekre, $EF_B = [\text{elem}]/[\text{élőszervezetben}]/[\text{elem}]/[\text{kőzetekben}]$; $IP = \text{szabad ion vegyértéke}/\text{szabad ion sugara}$ (BANIN és NAVROT, 1975)

Az antropogén beavatkozás fémkörforgásra gyakorolt hatását különböző indexekkel számszerűsíthetjük (6. táblázat), így a globális interferencia-faktorról¹², a geoakkumulációs indexszel¹³ (I_{Geo}) és a légköri dúsulási tényezővel¹⁴ (EF).

6. táblázat: A fémek körforgásának antropogén megzavarása, I_{Geo} geoakkumulációs index; EF légköri dúsulási tényező (PAPP és KÜMMEL, 1992)

<i>Elem</i>	<i>I_{Geo}</i>	<i>$lg EF$</i>
Pb	3-5	3
Cd	3-5	3
Cu	0-4	2
Zn	1-4	1,5
Cr	0-2	1
Hg	1-5	0

A nehézfémzennyezés ritkán jelent egyetlen elemmel való szennyezettséget, általában elemek csoportja okozza a környezeti elemek terhelését, emellett a toxicitás sem additív a szinergista és antagonisták hatások érvényre jutása folytán (GRUIZ, 1999; TAMÁS, 2002). Ennek jellemzésére alkalmazott a szennyezettségi index (PI), ami ha egynél nagyobb, az ökoszisztémákra toxikus nehézfém-koncentrációra utal (KABATA-PENDIAS, 2000).

¹² Adott elem atmoszférába irányuló antropogén anyagfolyamatának aránya a természetes anyagfolyamatokhoz viszonyítva.

¹³ Az elem reális folyami és prebiotikus üledékekben mért koncentráció-viszonyának logaritmus.

¹⁴ Az elem atmoszférában és földkéregben mért relatív koncentrációjának viszonya az alumínium koncentrációjára vonatkoztatva.

$$PI = \Sigma(\text{teljes elemkoncentráció} / \text{tolerálható elemkoncentráció}) (\text{elemek száma})^{-1} \quad (1)$$

A különösen veszélyes nehézfémek (Pb, Cd, Ni, Hg) humán- és növényélettani hatásában, talajbeli viselkedésében, és növény általi akkumulációjának feltételeiben jelentős különbségek vannak (FILEP et al., 2002).

A talajban jelenlévő nehézfémek bizonyos hányada kémiai és kötési formáktól függően felvehető a növényzet által. A kifejtett növényélettani hatás attól függ, hogy a nehézfém tölt-e be biológiai szerepet, vagy toxikus elem. Bár természetes eredetű nehézfém-tartalom esetén a növényzet jellemezhető átlagos elemtartalommal, növényfajonként nagyon eltérő lehet az elemtoleráló és akkumuláló képesség (7. táblázat).

7. táblázat: A talaj, valamint nemércesedett talajon élő növényzet hamujának átlagos nehézfém-tartalma (mg kg⁻¹) (GRASSELLY, 1995)

<i>elem</i>	<i>átlag*</i>	<i>fűfélék</i>	<i>lombhullató fák levele</i>	<i>tűlevelű fák levele</i>	<i>talaj</i>
Co	9	10	5	7	1-40
Cr	9	19	5	8	5-1000
Cu	183	119	249	133	2-100
Ni	65	54	87	57	5-500
Pb	70	33	54	75	2-200
Zn	1400	850	2303	1127	10-300

*: egyéb növényfajtákra vonatkozó adatok is bevonásra kerültek

Az eltérő nehézfém-toleráló képesség eredményeként elemenként eltérő fitotoxikus koncentrációk jellemzőek. A fitotoxikus elemkoncentrációk növényfajonként és talajtani sajátságoktól függően változnak, továbbá a fémek egymás mellett eltérő hatást fejthetnek ki. A fitotoxicitás jellemzésére ezért ROSS és KAYE (1994), valamint KABATA-PENDIAS (2000) a fitotoxicitási küszöbérték – észlelhető növekedéscsökkenést okozó elemkoncentráció – figyelembevételét javasolta.

Emellett a bányameddők esetében az ásványi formában, kristályrácsban lévő nehézfémek rövidtávon kis valószínűséggel vannak hatással az ökoszisztémákra, ezért a kicserélhető és a gyenge savas extrakcióval becsült felvehető elemhányad (ADRIANO, 1986) figyelembevételét javasolták KIM és mtsai (2001) a veszélyességi index (DI) megadására.

$$DI = [\Sigma(\text{kicserélhető elemkoncentráció} / \text{felvehető elemkoncentráció})] (\text{elemek száma})^{-1} \quad (2)$$

A mezőgazdasági növényekre kidolgozott fitotoxicitási küszöbértékek alacsonyabbak, mint a nehézfémekkel terhelt területeken őshonos növényfajokra, mivel az utóbbiak nagyobb nehézfém-tűrő képességűek (LEVY et al., 1999).

2.3.2. Nehézfémek a talajban

A talaj, azon sajátosságából adódóan, hogy biotikus és abiotikus alrendszerekkel jellemezhető háromfázisú heterogén polidiszperz rendszer, a nehézfémeket számos mechanizmus szerint kötheti meg, és a kötésformák, így az elemek mobilitása, a talaj összetételétől, fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságaitól függően változatos.

A nehézfémek kötésformái meghatározóak a mobilitás szempontjából (8. táblázat) (SALOMONS, 1995).

8. táblázat: A nehézfémek kötésformái és mobilitásuk kvalitatív összefüggése (SALOMONS, 1995)

<i>kötésformák</i>	<i>mobilitás</i>
kicserélhető kationok	nagy; kation-összetételtől függő
vas- és mangánhidroxidokhoz kötött vegyületek	közepes; redoxi potenciáltól függő
szervesanyaghoz kötött nehézfémek	közepes
szulfidos formában kötött nehézfémek	környezeti feltételektől erősen függő
ásványi részecskékben kötött nehézfémek	kicsi; mállás mértékétől függő

A nyomelemek (nehézfémek) relatív reaktivitását, ami magába foglalja az élő szervezetek számára a hozzáférhetőséget, felvehetőséget, illetve toxicitást, alapvetően az elemek speciációja határozza meg. A speciáció komplex talajtani sajátságok (pl.: kémhatás, redoxi potenciál, stb.) függvénye, e paraméterek határozzák meg az oldatban jelenlévő ionok jellegét, valamint, hogy milyen reakciók (pl.: hidrolízis, csapadékképződés, komplexképződés, szorpciós folyamatok) játszódnak le (HAYES és TRAINA, 1998).

A talajban lejátszódó kémiai folyamatokat részletesen például BOHN és mtsai (1985), FILEP (1988) és SPARKS (1995) ismerteti.

Ha nincs jelen nagy koncentrációban komplexképző ligandum a talajoldatban, a leginkább jellemző reakció a nehézfémek (M) hidrolízise, amely kémhatástól függően különböző részecskék megjelenését eredményezi (BOHN et al., 1985).



Az elemek speciációját a kémhatásviszonyok elemenként eltérő mértékben, de jellemzően meghatározzák (9. táblázat).

9. táblázat: Nehézfémek oxidációs állapotai és specieszei kémhatástól függően vizes oldatban (HAYES és TRAINA, 1998)

<i>elem</i>	<i>savas környezet</i>	<i>bázikus környezet</i>
As (III)	As(OH) ₃	AsO ₃ ³⁻
As(V)	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ⁻
Cd(II)	Cd ²⁺ , CdSO ₄ , CdCl ⁻	Cd ²⁺ , CdSO ₄ , CdCl ⁻ , CdHCO ₃ ⁺
Co(II)	Co ²⁺ , CoSO ₄	Co(OH) ₂
Cr(III)	Cr(OH) ²⁺	Cr(OH) ₄ ⁻
Cr(VI)	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
Cu(II)	szerves, Cu ²⁺ , CuCl ⁻	szerves, CuCO ₃ , CuHCO ₃ ⁺
Hg(II)	Hg ²⁺ , Hg(Cl) ₂ , CH ₃ Hg ⁺ , szerves	Hg(OH) ₂ , szerves
Ni(II)	Ni ²⁺ , NiSO ₄ , NiHCO ₃ ⁺ , szerves	NiCO ₃ , NiHCO ₃ ⁺ , Ni ²⁺
Pb(II)	Pb ²⁺ , szerves, PbSO ₄ , PbHCO ₃ ⁺	PbCO ₃ , PbHCO ₃ ⁺ , szerves, Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ , PbOH ⁺
Zn(II)	Zn ²⁺ , ZnSO ₄ , szerves	ZnHCO ₃ ⁺ , ZnCO ₃ , szerves, Zn ²⁺ , ZnSO ₄

A redoxi potenciál szintén meghatározó a különböző oxidációs állapotokat felvevő elemek esetében (10. táblázat). A talaj redoxi potenciálja tekintetében pedig meghatározó a mikrobiológiai aktivitás (11. táblázat).

10. táblázat: Redoxi potenciál hatása a speciációra (HAYES és TRAINA, 1998)

<i>elem</i>	<i>alacsony pE</i>	<i>magas pE</i>
As (III, V)	AsO ₃ ³⁻ , AsH ₃ , As(CH ₃) ₃	AsO ₄ ³⁻
Co (II, III)	Co ²⁺	Co ³⁺
Cr (III, VI)	Cr ³⁺	CrO ₄ ²⁻

11. táblázat: Talajoldat összetételét szabályozó szilárd fázisok oxidatív és redukív környezetben (HAYES és TRAINA, 1998)

<i>elem</i>	<i>aerób</i>	<i>anaerób</i>
As	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ , Mg ₃ (AsO ₄) ₂ , As ₂ O ₅	As, As ₂ S ₃ , As ₂ O ₃
Cd	Cd(OH) ₂ , CdCO ₃	Cd, CdS
Co	Co(OH) ₂ , CoCO ₃ , CoSO ₄	Co(OH) ₂ , CoCO ₃ , CoSO ₄
Cr	Cr(OH) ₃ savas és semleges pH-n	Cr(OH) ₃
Cu	CuO, CuCO ₃ , Cu(OH) ₂ CO ₃	Cu, CuS, Cu ₂ S
Hg	HgCl ₂ , HgO, Hg(OH) ₂	Hg, HgS
Ni	NiO, NiCO ₃ , Ni(OH) ₂	Ni, NiS
Pb	PbO, PbCO ₃ , Pb ₃ (CO ₃)(OH) ₂	Pb, PbS
Zn	ZnO, Zn(OH) ₂ , ZnCO ₃ , ZnSO ₄	Zn, ZnS

A csapadékképződési és oldódási egyensúlyi folyamatok fémek vegyületeire az oldhatósági szorzattal (K), mint termodinamikai állandóval jellemezhetők. A sók oldékonysága (S) a vizes oldatbeli aktivitásával (a) jellemezhető, amely függ a vizes oldat ionerősségétől. A közös iont tartalmazó elektrolitok csökkentik, a közös iont nem tartalmazó elektrolitok növelik annak oldhatóságát (BOHN et al., 1985).

$$A_p B_{q(s)} = pA^{v^-}_{(aq)} + qB^{v^+}_{(aq)} \quad (6)$$

$$K_{sp} = a_{A^+}^p a_{B^-}^q \quad (7)$$

$$S = (K_{sp} / p^p q^q)^{1/(p+q)} \quad (8)$$

A csapadékképződési folyamatok függenek a közeg kémhatásától és redoxipotenciáljától, a hőmérséklettől és az egyéb anyagok (sók, komplexképzők, stb.) jelenlététől. A legtöbb

fém hidroxidokat képez lúgos pH-tartományban és kicsapódik. Az amfoter sajátosságú fémek esetében a pH további emelése növeli a vízdoldhatóságot. Az oxidációs szám változás is eredményezhet csapadékkiválást, vagy oldatba kerülést (FILEP, 1988).

A csapadékok oldhatóságát savas pH-n az anionok kompetíciós protonálódási reakciói, lúgos pH-n a kationok kompetíciós hidroxokomplex-képződési reakciói növelhetik. Idegen komplexképzők hatására is nőhet a csapadékok oldhatósága, amikor azok a központi ionnal vagy a ligandummal vízdoldható komplexek képződnek (FILEP, 1988).

A szerves és szervetlen ligandumokkal való komplexképzés szintén meghatározó a speciáció tekintetében. A lépcsőzetes komplexképződési egyensúlyok egyensúlyi egyenletekkel, illetve szintén termodinamikai stabilitási állandókkal (K) jellemezhetők.

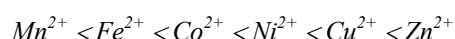


A fenti reakciók mellett egyéb reakciók is lejátszódhatnak a talajoldatban, így hidrolízis (12), reakció egyéb komplexképzővel (13), protonálódás (14), komplex protonálódása savas pH-n (15), hidroxokomplex képződése lúgos pH-n (16) és vegyes komplex képződése (17), amelyek növelik az ML komplex disszociációjának, illetve csökkentik az ML képződésének mértékét. E zavaró folyamatok vehetők figyelembe a látszólagos stabilitási állandóval (K'), amelyek azonban csak adott kémiai paraméterek mellett jellemzik az ML komplex képződésének mértékét (BOHN et al., 1985).



A komplexképződés egy fajtája a kelátképződés, amikor a szerves ligandum több atomjával koordinálódik ugyanahhoz a fémhez, ennek megfelelően megkülönböztetünk egyfogú, többfogú vagy ambidentát ligandumokat.

A kétvegyértékű átmenetifém-ionok komplexképző képessége az alábbi sorrendnek megfelelően változik (BOHN et al., 1985):



Az adszorpciós-deszorpciós folyamatok leírására számos egyensúlyi és kinetikai modell alkalmazható (12. táblázat) (SELIM, 1999).

12. táblázat: A leggyakrabban használt talajfolyamatokat leíró egyensúlyi és kinetikai modellek (SELIM, 1999)

	<i>modell</i>	<i>matematikai leírás</i>
egyensúlyi modellek	lineáris	$S = K_d C$
	Freundlich	$S = K_d C^b$
	általános Freundlich	$S/S_{\max} = [k_L C / (1 + k_L C)]^\beta$
	Rothmund-Kornfeld ioncsere	$S_j / S_T = K_{RK} (C_j / C_T)^n$
	Langmuir	$S/S_{\max} = k_L C / (1 + k_L C)$
	általános Langmuir-Freundlich	$S/S_{\max} = (k_L C)^\beta / [1 + (k_L C)^\beta]$
	Langmuir (szigma)	$S/S_{\max} = k_L C / (1 + k_L C + \sigma/C)$
kinetikai modellek	elsőrendű	$\partial S / \partial t = k_f (\theta/\rho) C - k_b S$
	n-ed rendű	$\partial S / \partial t = k_f (\theta/\rho) C^n - k_b S$
	irreverzibilis	$\partial S / \partial t = k_s (\theta/\rho) (C - C_p)$
	másodrendű irreverzibilis	$\partial S / \partial t = k_s (\theta/\rho) (S_{\max} - S)$
	Langmuir	$\partial S / \partial t = k_f (\theta/\rho) C (S_{\max} - S) - k_b S$
	Elovich	$\partial S / \partial t = A \exp(-BS)$
	hatvány	$\partial S / \partial t = K (\theta/\rho) C^n S^m$
	tömegáramlási	$\partial S / \partial t = K (\theta/\rho) (C - C^*)$

A, B, C*, C_p, K, K_d, K_{RK}, k_b, k_f, k_s, n, m, S_{max}, k_L, β és σ modellparaméterek, ρ: sűrűség, θ: talaj víztartalma (tf %), C_T: oldatkonzentráció, S_T: összes adszorbeált anyagmennyiség

Az adszorbeált részecskék és az adszorbens között nem specifikus adszorpció esetén elektrosztatikus kölcsönhatás van, az oldatbeli ionok egy ellentétes töltésű, diszkrét helyhez kötődnek. A talaj kationcserélő képessége a kationcsere-kapacitással jellemezhető (13. táblázat).

A kicserélődésre való hajlam az elektromos töltéstől, a hidratált részecske sugarától és elektronkonfigurációjától függ.

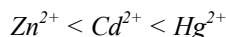
13. táblázat: Talajkolloidok kationcsere-kapacitása (FILEP, 1988; STEFANOVITS és mtsai, 1999)

<i>talajkolloidok</i>	<i>kationcsere-kapacitás (meq/100g)</i>
kaolinit	5-10
illit	30-40
vermikulit	100-150
montmorillonit	80-150
klorit	10-30
allofánok	50-100
vasoxid-hidroxid	3
humusz	200-300
humuszsavak	800-900

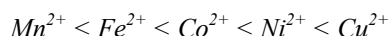
A kicserélődésre való hajlam sorrendje a kationok esetében megfelel a liotróp sornak (FILEP, 1988):



A szabad fémionok adszorpciós affinitása talajokon általában az ionsugárnak megfelelő sorrendet követi, így érvényes az alábbi sorrend is (SPOSITO, 1988):



Az átmeneti fémek esetében azonban az ionsugár önmagában nem minden esetben reprezentálja az affinitást, mivel az elektronkonfiguráció fontos szerepet tölt be a komplexképzésben. E fémek esetében az affinitás az Irving-Williams sorrendnek felel meg (SPOSITO, 1988).



Ökológiai szempontból a talajoldat nehézfém-koncentrációja mérvadó, mivel a növényzeten keresztül a táplálékláncba, valamint a felszín alatti vizekbe nagyrészt a talajoldatban lévő nehézfémhányad kerülhet be. A talajoldat koncentrációviszonyait befolyásoló folyamatok azonban összetettek, a talaj víztartalmának változását, az egyensúlyi és/vagy nem-egyensúlyi állapotokat, a redoxi potenciált befolyásoló mikroorganizmus-tevékenységet, a vízben oldott komplexképző vegyületeket, valamint a talajlevegő összetételét együttesen kell figyelembe vennünk, amikor az adszorpciós-deszorpciós, csapadékképződési-oldódási, komplex- és ionpár-képződési folyamatokat vizsgáljuk (BRÜMMER et al., 1986).

A talajoldat koncentrációja és kémiai összetétele végső soron a sóforrások minőségétől, a talaj nedvességtartalmától és a nedvességállapotától, valamint a nedvességáramlás mértékétől és irányától függ, ezért sajátos térbeli és időbeli változásokat mutat (FILEP, 1988).

A talajok folyadékfázisának elemzése mellett vizsgálati módszertani szempontból szükséges a leválasztott oldat energiaállapotának jellemzése is, így értelmezhető például a növények által felvehető elemhányad (CSILLAG et al., 2001).

PARKER és PEDLER (1997) szerint a fémek biológiai felvehetőségét és toxicitását meghatározó kulcstényező a szabad fémion koncentráció (illetve aktivitás).

A szilárd és folyadék fázis közötti megoszlási hányadost – azaz a talajbeli és oldatbeli koncentráció hányadosát – a csapadékok oldódási folyamatai, valamint a szorpciós egyensúlyok határozzák meg, amelyeket pedig a kémhatás, az ionerősség, a komplexképzők jelenléte, a kicserélhető ionok jellemzői, a kinetikai sajátosságok, valamint a talajalkotók szorpciós tulajdonságai szabályoznak (IMPELLITTERI et al., 2001).

Általában igaz, hogy ha alacsony a talaj nehézfém-koncentrációja és nagy az adszorpciós kapacitása, az adszorpciós-deszorpciós folyamatok döntőek a talajoldatbeli koncentráció viszonyok meghatározásában.

Ipari, illetve bányászati eredetű nehézfém-szennyezés esetében a talajoldatbeli koncentrációkat az adszorpciós-deszorpciós és oldódási-csapadékképződési egyensúlyok együttesen befolyásolják, így a pH függvényében a talajoldatban mérhető koncentráció izotermák eltérnek a csak oldódási-csapadékképződési folyamatokat leíró, pl.: Cu-, Cd-, Zn- és Pb-vegyületekre lineáris izotermáktól. Savas talajoknál a talajoldat nehézfém-koncentrációját elsősorban szintén az adszorpciós-deszorpciós egyensúlyok határozzák meg, illetve a komplexképződési folyamatok (BRÜMMER et al., 1986).

A nehézfémekre talajokon jellemző szorpciós modelleket részletesen KRETZSCHMAR és VOEGELIN (2001) foglalja össze.

A nehézfémek adott környezeti elemekben való mobilitásának értékelésére FÖRSTNER és mtsai (1990) szerint négy különböző megközelítés alkalmazható: (1) teljes speciációanalízis; (2) részleges speciációanalízis; (3) modell vegyületek/körülmények speciációanalízise; (4) prognosztizáló megközelítés.

A nehézfémek relatív mobilitása kifejezhető az oldatbeli és a megkötött mennyiségek arányával, adott kémhatás-viszonyok mellett. Savas talajoknál a nehézfémek mobilitása az alábbi sorrendben változik (BRÜMMER et al., 1986):



Az adszorpciós-deszorpciós sajátságok tekintetében a Zn kimosódásának mértékét az adszorpciós komplexek képződése csökkenti, az Pb esetében a csapadékképződés a meghatározó, míg a Cu esetében mindkét folyamat számottevő. A kémhatásváltozás immobilizáló hatása csak $pH > 7$ esetében számottevő a vizsgált elemek esetében (HARTER, 1983).

A pH csökkenésével a Cd és Zn mobilitása nagymértékben megnő, savanyú talajoknál a szervesanyagokkal együtt az alsó talajrétegekbe kerül, és a felszín alatti vizeket veszélyezteti. Ezzel szemben az Pb és Cu talajtípustól függetlenül kevésbé mobilis és a talaj felső rétegében marad, ami a táplálékláncon keresztül jelenthet potenciális környezeti kockázatot (SCOKART et al., 1983; GERRITSE és VAN DRIEL, 1984).

LI és SHUMAN (1996) szerint magas nehézfém-tartalmú szennyezett talajok esetében a Cd és az Pb általában kevésbé mozgékony, mint a Zn, mivel az előbbieket vízzel kevésbé mozgékony szervesanyagokhoz kötött frakcióban fordulnak elő, míg a Zn a kicserélhető

frakcióban. KUO és mtsai (1983) szerint ugyanakkor egy Cu-tartalmú bányameddő környezetében lévő talajokban a Cd nagyobb mértékben mosódik az alsóbb talajrétegekbe, mint a Cu és a Zn, amit a Cd szervesanyagokkal való erősebb komplexképző sajátságának tulajdonítanak.

A kémhatás talajoldatbeli nehézfém-koncentrációkra való hatását a talaj szervesanyag-tartalma – annak minőségétől és mennyiségétől függően eltérően – befolyásolja. A Cu-, Pb-, Zn-, Ni- és Cd-koncentráció és a szervesanyag-tartalom közötti korrelációt többek között HARTER (1983), BRÜMMER és mtsai (1986), valamint McBRIDE és mtsai (1997) vizsgálták.

A szervesanyag-tartalom szerepe a felszíni, felszín alatti vizekben és a talajoldatban a nehézfém-koncentrációra nézve kettős. A szilárd szervesanyagok fémmegkötő képessége révén csökken a nehézfémek mobilitása, míg az oldott szervesanyagok növelik a mobilitást. A talajban és vizekben előforduló szervesanyagok kötőhelyei nagymértékben heterogének, így a kompetíciós adszorpciós folyamatok leírása meghatározó a mobilitás becslése tekintetében. Többek között BENEDETTI és mtsai (1996) és KINNIBURGH és mtsai (1999) a NICA-Donnan modellt alkalmazták ezen adszorpciós folyamatok leírására.

A humuszanyagok jelentős szerepet játszanak a fémek mobilitási sajátságaiban. A humuszanyagok és fémek között lejátszódó kémiai reakciókat, valamint mechanizmusukat részletesen például LIVENS (1991) ismerteti.

A nehézfémek, így például a Cu és az Pb, általában nagy affinitással vannak a talajban található szervesanyagokhoz, ami egyrészt annak kationcsere-kapacitásával, másrészt komplexképző sajátságával van összefüggésben (ADRIANO, 1986).

Bár a szervesanyag-tartalom meghatározó a talajoldat nehézfém-koncentrációja tekintetében, az adszorpciós kísérletek alapján nem mutatható ki szoros korreláció. Ennek oka egyrészt, hogy a pH is befolyásolja a fémorganikus komplexek képződését, és szorosabb korreláció jellemző a kémhatás és az adszorpció mértéke között. A másik fontos tényező emellett, hogy a humuszanyagok szerkezetük sokfélesége miatt, amely napjainkban sem pontosan feltárt, nem tekinthetők egységes anyagnak, adszorpciós és kationcserélő sajátságaik eltérőek, és szintén kémhatásfüggőek (FILEP, 1988).

A humuszanyagok és nehézfémek közötti kölcsönhatásokat, alapvetően a fémionok adott kötőhelyhez való affinitása, a sztereokémiai sajátságok, valamint a kémiai környezet (komplexképző ligandumok egymás melletti hatása) határozza meg (LIVENS, 1991).

Adott nehézfém adott adszorbensen a kémhatás függvényében változó arányban kötődik meg specifikusan és nem specifikusan. Ezen arány ismerete fontos annak megítélésében, hogy milyen mértékű mobilitással és növények által történő felvétellel jellemezhető (TILLER et al., 1984; BARROW és WHELAN, 1998).

McBRIDE és mtsai (1997), valamint SAUVÉ és mtsai (2000) a szennyezett talajokban a talajoldatbeli Zn, Cu, Cd és Pb aktivitások (M) és a talajtani sajátságok – mint pH, szervesanyag-tartalom (OM) és összes fém koncentráció (M_T) – közötti korrelációt az alábbi összefüggést alapul véve vizsgálták:

$$pM = a + b \text{ pH} - c \log(M_T OM^l) \quad (18)$$

Cu esetében a szabad ion aktivitása a szervesanyag-tartalomtól erősen függ, míg a Zn és Cd ionok aktivitása oldatban inkább pH-függő. Az Pb ion aktivitása esetén kevésbé mutatható ki korreláció a vizsgált talajtani tulajdonságokkal.

A Cd szorpciós sajátságait széles körben vizsgálták talajokon és számos Freundlich-féle szorpciós egyenletet javasoltak a leírásukra. Összefoglaló jelleggel áttekintést a tapasztalati eredményeken alapuló egyenletekről KRETZSCHMAR és VOEGELIN (2001) ad.

VAN DER ZEE és VAN RIEMSDIJK (1987) a talajokon adszorbeált Cd mennyiségét (q) egyensúlyi állapotra a pH és szervesanyag-tartalom figyelembevételével egy módosított Freundlich egyenlettel adja meg:

$$q = k^* oc (H^+)^{-0.5} c^n \quad (19)$$

ahol oc : szerves széntartalom; c : oldatbeli koncentráció; H^+ : protonaktivitás; k^* , n : tapasztalati állandók.

A nehézfémek adszorpciós sajátságai a kémhatás függvényében a fém-hidroxo komplexek képződésével, a kötőhelyeken lévő Al hidrolízisével, a protonok kompetíciós adszorpciójával, valamint az adszorbens oxidok savkatalizált oldódásával hozhatók összefüggésbe (ELLIOTT et al., 1986).

A szervesanyag-tartalom nehézfém-megkötő képessége nagyságrendekkel meghaladja az agyagásványokét és a vasoxidokét erősen savas talajoknál, így a nehézfémek toxicitása a szennyezett savanyú talajok esetében a szervesanyag-tartalom növelésével csökkenthető (BRÜMMER et al., 1986).

Az agyagásvány-tartalom is meghatározó a nehézfémek mobilitása tekintetében. A nehézfémek agyagásványokon történő adszorpciójának mértéke függ a pH-tól, az

agyagásvány típusától, a nehézfémek kémiai formáitól, a kompetitív adszorpcióban résztvevő egyéb ionok, valamint a komplexképző ligandumok jelenlététől (FILEP et al., 2002).

Néhány toxikus elem, illetve toxikus mennyiségben is felhalmozódó nehézfém adszorpcióképességének sorrendjét talajkolloidokon a 14. táblázatban, míg vasoxidokhoz való affinitási sorrendjét a 15. táblázatban közöljük.

14. táblázat: Néhány toxikus, illetve a toxikus mennyiségben is felhalmozódó nehézfém adszorpcióképessége talajkolloidokon (FILEP et al., 2002)

<i>adszorbeáló közeg (pH)</i>	<i>adszorpció sorrend</i>
kaolinit (3,5-6)	Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd
illit (3,5-6)	Pb>Cu>Zn>Ca>Cd>Mg
montmorillonit (3,5-6)	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn
huminsav (4-6)	Cu>Pb>Cd>Zn
talaj szervesanyag nélkül (5)	Pb>Cu>Zn>Cd
talaj 2-4% szervesanyaggal	Pb>Cu>Cd>Zn

15. táblázat: A nehézfémek vasoxidokhoz való affinitási sorrendje (ALLOWAY, 1995)

<i>Fe(III) vegyület</i>	<i>adszorpció affinitási sorrend</i>
ferrihidrit ($5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$)	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd
hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Pb>Cu>Zn>Ni
goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Cu>Pb>Zn>Cd

Az egyes nehézfémek relatív mobilitását, valamint a mobilitást meghatározó tényezőket a 16. táblázatban foglaltuk össze.

A talajban a nehézfém-szennyezés kockázatának becslését az agyagtartalom és a szervesanyag-tartalom együttes figyelembevételével például TAMÁS és mtsai (1998) elemezték.

A nehézfémek oldatbeli koncentrációját az aktuális redoxi potenciál és a kémhatásviszonyok az oldódási egyensúlyokon, a szilárd felületen és oldatban lejátszódó komplexképződési folyamatokon keresztül meghatározzák (17. táblázat). A pH növekedésével a kétértékű fémionok vízben való oldhatósága, valamint a biológiai felvehetősége csökken. Emellett a legtöbb talajban lejátszódó redoxi reakcióban protonok is részt vesznek, ennek megfelelően a redoxi potenciál változása kémhatásváltozást eredményezhet (CAMBIER et al., 1999).

A nehézfém-specieszek különböző egyensúlyi folyamatokban vesznek részt, úgy mint adszorpció-deszorpció folyamatokban, karbonátok, vízben jól és rosszul oldódó szerves fémkomplexek, valamint hidroxidok és oxihidroxidok képződési és oldódási folyamataiban, vas- és mangán-oxidokkal együttes csapadékképződésben és oldódásban, különösen oxidatív körülmények között semleges kémhatás mellett, valamint szulfidos

csapadékképződésben redukzív és szulfátképződéssel járó oldódási folyamatokban oxidatív körülmények között (SPOSITO, 1994).

16. táblázat: Nehézfémek relatív mobilitása (HAYES és TRAINA, 1998)

<i>elem</i>	<i>mobilitást meghatározó tényezők</i>	<i>mobilitás</i>
As (III)	az oxoanion fémoxidokhoz gyengén kötődik, és csak magasabb pH-n	közepes
As(V)	az oxoanion erősen kötődik a fémoxidokhoz, vassal rosszul oldódó csapadékot képez	kicsi kicsi
Cd(II)	a kation közepesen kötődik a fémoxidokhoz, és agyagásványokhoz, rosszul oldódó karbonát és szulfid csapadékot képez	közepes kicsi
Co(II)	a kation erősen kötődik a fémoxidokhoz, és agyagásványokhoz, rosszul oldódó szulfidot képez magasabb pH-n	kicsi kicsi
Cr(III)	a kation erősen kötődik a fémoxidokhoz, és agyagásványokhoz, rosszul oldódó oxidos csapadékokat képez	kicsi kicsi
Cr(VI)	az oxoanion közepesen kötődik a fémoxidokhoz alacsony pH-n, gyengén magasabb pH-n	közepes nagy
Cu(II)	a kation erősen kötődik a humuszanyagokhoz, fémoxidokhoz, agyagásványokhoz, rosszul oldódó oxidokat, szulfidot képez, oldható komplexbe megy magasabb pH-n	kicsi kicsi közepes
Hg(II)	a kation közepesen kötődik a fémoxidokhoz, és agyagásványokhoz magasabb pH-n, relatíve jól oldódik a hidroxidja, illékony szerves vegyületeket képez	kicsi közepes
Ni(II)	a kation erősen kötődik a humuszanyagokhoz, fémoxidokhoz, agyagásványokhoz, rosszul oldódó oxidokat, szulfidot képez, oldható komplexbe megy magasabb pH-n	kicsi kicsi közepes
Pb(II)	a kation erősen kötődik a humuszanyagokhoz, fémoxidokhoz, agyagásványokhoz, rosszul oldódó oxidokat, szulfidot képez, oldható komplexbe megy magasabb pH-n	kicsi kicsi közepes
Zn(II)	a kation erősen kötődik a fémoxidokhoz, és agyagásványokhoz, rosszul oldódó szulfidot képez, alacsony pH-n gyengén kötődik, magas pH-n oldható komplexeket képez	kicsi kicsi nagy

17. táblázat: Egyes nehézfémek viszonylagos mobilitása vizes oldatokban, különböző környezeti feltételek mellett (GRASSELLY, 1995)

<i>viszonylagos mobilitás</i>	<i>oxidáló körülmények</i>	<i>savas körülmények</i>	<i>semleges-alkalikus körülmények</i>	<i>redukáló körülmények</i>
nagy	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg		
közepes	Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	
csekély	Pb	Pb	Pb	
immobilis	Cr	Cr	Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg	Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Pb

A bányászat és ércfeldolgozás során keletkező magas nehézfém-tartalmú hulladék anyagokkal szennyezett talajokban lejátszódó anyagátalakulási és transzportfolyamatokkal kapcsolatos kutatási eredményeket, valamint módszertani vonatkozásait részletesen McGOWEN és BASTA (2001) tárgyalja.

2.3.3. A bányászat és ércfeldolgozás környezeti hatásai

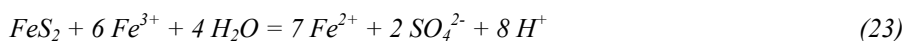
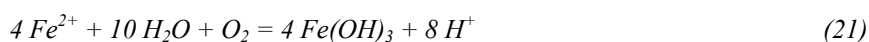
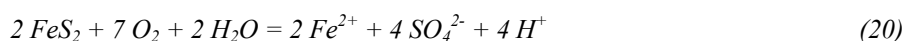
A bányászat és ércfeldolgozás jelentős környezeti hatással bír (NRIAGU és PACYNA, 1988; SMITH és KALCH, 1999). Geokémiai és toxikológiai tulajdonságaik alapján a nagy mennyiségben kitermelt fémek (Fe, Al, Cu, Pb, Mn és Zn) közül a legjelentősebb környezeti kockázatot a Cu, az Pb és a Zn képviselik, míg a kisebb mennyiségben

bányászott fémek, félfémek közül az As és a Cd a legveszélyesebb a szárazföldi és vízi ökoszisztémákra (DUDKA és ADRIANO, 1997).

A környezeti kockázatot bányászati eredetű szennyezés esetén a nehézfém-tartalmú ércek mállása eredményezi, ami azok geokémiai sajátosságaitól, valamint a környezeti hatásoktól függ. Az ásványok mállását termodinamikai és kinetikai szempontból WIELAND és mtsai (1988) elemezték és javasoltak egy általános sebességi egyenletet az oxidok és szilikátok felületkontrollált oldódásának leírására.

Egyes fémszulfidok (pl.: pirit) oxidációja eredményeként, ha a közeg sav-bázis pufferkapacitását meghaladja a folyamattal együtt járó savképződés mértéke, magas nehézfém-koncentrációjú savas oldat mosódik ki a bányameddőkből (AMD¹⁵; ARD¹⁶) (SENGUPTA, 1993). A pirit kémiai mállásával kapcsolatos ismeretanyagokat részletesen LOWSON (1982), valamint KEITH és VAUGHAN (2000), míg a biológiai úton történő oxidatív mállást részleteiben EVANGELOU és ZANG (1995) foglalja össze. Átfogó tanulmányt például APPELO és POSTMA (1996) közöl.

A pirit oxidációja az alábbi reakciólépésekben játszódik le:



Az oxidatív mállás egyes szakaszaiban a kémhatás, valamint a Fe(II), Fe(III) és SO_4^{2-} koncentrációk alakulását, továbbá a biotikus és abiotikus környezet, illetve a mikroorganizmusok mállásra gyakorolt hatását például SALOMONS (1995) részletezi. A (21) reakciót a *Thiobacillus ferrooxidans* (= *Acidithiobacillus ferrooxidans*) baktérium aktivitása határozza meg (SALOMONS, 1995). A teljes folyamat sebesség-meghatározó lépése a Fe^{3+} képződése (SINGER és STUMM, 1970).

A pirit oxidációjában szerepet betöltő mikroorganizmusok (például *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) vizsgálatával részletesen többek között BLOWES és mtsai (1998), FOWLER és CRUNDWELL (1998, 1999), JENKINS és mtsai (2000), BERTHELIN és mtsai (2000), valamint JOHNSON (2003) foglalkoznak (18. táblázat).

¹⁵ acid mine drainage

¹⁶ acid rock drainage

Az átmenetifém-szulfidok oxidációjának reakciósebessége bakteriális úton hat nagyságrenddel is meghaladhatja a kémiai oxidáció sebességét (SINGER és STUMM, 1970).

18. táblázat: A szulfidos ércek oxidációjában résztvevő baktériumok néhány képviselője (JOHNSON, 2003)

	<i>vas-oxidálók</i>	<i>vas/kén-oxidálók</i>	<i>kén-oxidálók</i>
mezofil baktériumok	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> <i>Ferroplasma</i> spp. „ <i>Ferrimicrobium acidophilum</i> ”	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Thiobacillus prosperus</i> „ <i>Sulfobacillus montserratensis</i> ”	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Thiomonas cuprina</i>
közepesen termofil baktériumok	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> <i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> <i>Sulfobacillus acidophilus</i>	<i>Acidithiobacillus caldus</i>
termofil baktériumok		<i>Acidianus</i> spp. <i>Sulfolobus metallicus</i> <i>Sulfurococcus yellowstonensis</i>	<i>Metallosphaera</i> spp.

T. ferrooxidans jelenlétében a Fe^{2+} ionok oxidálódnak, a képződő Fe^{3+} ionok pedig erős oxidálószerként viselkednek. 1:1000000 Fe^{3+}/Fe^{2+} arány mellett is 0,4 V redoxi potenciált meghaladó értékek jellemzőek, ami a legtöbb átmenetifém-szulfid (MS) oxidációjához vezet. Ennek megfelelően a *T. ferrooxidans* közvetve felelős a Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} és Cd^{2+} ionok mobilizálásáért (FOWLER és CRUNDWELL, 1998, 1999).



BERTHELIN és mtsai (2000) szerint a mikrobiológiai mállási folyamatokat számos környezeti tényező határozza meg, így (1) a szén- és energiaforrások jellege, mennyisége és hozzáférhetősége; (2) ásványi tápanyagok hozzáférhetősége; (3) mikrobiális aktivitást módosító tényezők; (4) respirációt meghatározó feltételek; (5) krisztallokémiái sajátosságok: részecskeméret, felületi tulajdonságok; (6) gyökérzet és mikroorganizmusok közötti kölcsönhatások.

A bányameddők esetében a savas oxidatív mállásra való hajlam sorrendje szulfidos ásványokra: pirrhotin > galenit – szfalerit > pirit – arzenopirit > kalkopirit (KEITH és VAUGHAN, 2000).

A savas kimosódás akkor megy végbe, ha van jelen a rendszerben oxigén és víz, a beszivárgás intenzitása meghaladja a párolgását, és a savképződés nagyobb mértékű, mint a bázikus alkotók semlegesítő hatása.

A savképződés intenzitását kémiai szempontból a pH, a hőmérséklet, az oxigén-koncentráció a gáz- és vizes fázisban, a Fe^{3+} kémiai aktivitása és a fémszulfidok fajlagos felülete, biológiai szempontból a biológiai aktiválási energia, a baktériumsűrűség, a

baktériumszám növekedésének mértéke és a tápanyag-ellátottság határozza meg (MOSES et al., 1987; SALOMONS, 1995).

A bányameddőkből lejátszódó kémiai mállás szemcsemérettől való függését STRÖMBERG és BANWART (1999) vizsgálta, és megállapította, hogy a mállás sebességét a 0,25 mm-nél kisebb átmérőjű szemcsék határozzák meg, azaz a szulfidok és szilikátok 80%-ban az e szemcseméret-tartományba eső frakciókból kerülnek oldatba.

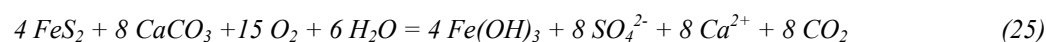
A fenti tényezők mellett másodlagos tényezők szintén befolyásolják a savas kimosódás mértékét, így például a karbonátásványok (kalcit, dolomit, Sr-, Fe-, Mn-karbonátok), a kloritok, az Al-szilikátok (muszkovit, illit), valamint a Fe- és Mn-(oxi)hidroxidok semlegesítik a képződő hidrogénionokat (19. táblázat) (BENVENUTI et al., 1997; DOLD és FONTBOTÉ, 2002).

19. táblázat: Semlegesítő hatású ásványok és relatív reaktivitásuk 100% ásványtartalomra vetítve (JAMBOR, 2000)

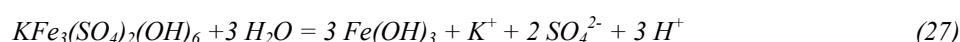
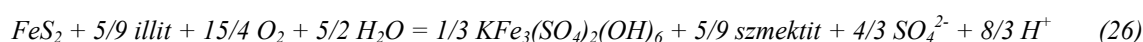
<i>mállási sajátosság</i>	<i>ásványok</i>	<i>relatív reaktivitás</i>
oldódó	kalcit, aragonit, dolomit, magnezit, brucit	1
gyorsan málló	anortit, nefelin, olivin, jadeit, leucit, spodumen, diopszid	0,6
közepesen gyorsan málló	epidot, enstatit, augit, hedenbergit, tremolit, aktinolit, krizotil, talk, klorit, biotit	0,4
lassan málló	albit, vermikulit, montmorillonit, gibbsit, kaolinit	0,02
nagyon lassan málló	K-földpát, muszkovit	0,01
inert	kvarc, rutil, cirkon	0,004

A karbonátok pH 5,5-7 tartományban fejtenek ki semlegesítő hatást, a Fe-oxihidroxidok (pl. limonit) pH 3-3,5 tartományban, míg az alumínium-szilikátok (pl. földpátok) pH 3 alatt (SHAW et al., 2000).

A karbonátok pufferképessége rövidtávon számottevő, hosszú távon a szilikátásványok mállásával járó semlegesítő hatás érvényesül (SALOMONS, 1995).



Az Al-szilikátok, különösen az illit pufferszerepét a pirites bányameddőkből lejátszódó savképződéssel járó oxidatív mállás kapcsán PUURA és NRETNIEKS (2000) vizsgálta. A pufferhatás az illit szmektitké alakulásával és a K-jarozit képződésével magyarázható, ugyanakkor erősen savas kémhatás mellett a K-jarozit feloldódik.



A galenit oxidációja vízben rosszul oldódó anglezit képződéséhez vezet, míg a szfalerit mállásával a Zn^{2+} oldatba kerül (HUDSON-EDVARDS et al., 1996).

A szfalerit mállásával oldatba kerülő Zn^{2+} ionok kóvasav jelenlétében rosszul oldódó hemimorfitot képeznek. Az Pb^{2+} , Zn^{2+} és Cu^{2+} ionok emellett karbonátos közegben szintén kevésbé vízoldható vegyületekké alakulnak, ez utóbbiak azonban a pH csökkenésével oldatba mennek. Az oldatban lévő Pb, Zn, Cd és Cu koncentrációja emellett az oxihidroxidok képződésekor is csökkenhet, mivel együttesen csapódnak ki¹⁷ (HUDSON-EDVARDS et al., 1996).

A másodlagos ásványképződés, amelyet a kémhatásviszonyok szabályoznak, a nehézfémek megoszlására és terjedésére jelentős hatással van (DINELLI et al., 1998; GIERÉ, 2003).

A bázikus alapkőzetek mállásának következtében a talajvíz kémhatása bázikus, ami kompenzálhatja a szulfidos ásványok oxidatív mállásával járó pH csökkenést, emellett a kevésbé savas kémhatás mellett másodlagos ásványok – például Cu-Al-szulfát – válnak ki (DINELLI és TATEO, 2001).

BLOWES és mtsai (1991) vizsgálatai szerint az aktív oxidációs zóna alatt közvetlenül kialakulhat geokémiai gát, amelyet például gipsz, jarozit, goethit, lepidokrokit, ferrihidrit és melanterit képezhet. Ezek képződését az e rétegben mérhető kevésbé savas kémhatás teszi lehetővé. A geokémiai gát a csapadékképződés mellett az oldatban lévő nehézfémeket rossz vízvezető képessége következtében a beszivárgás mértékének csökkentésével nagymértékben visszatartja.

A harmadlagos tényezők körébe a fémtartalmú közeg – bányameddő – tulajdonságai tartoznak, így a fizikai, hidrológiai sajátságok, amelyek meghatározzák az oxigén advekción és diffúziós áramát (SALOMONS, 1995).

A pirit oxidatív mállását matematikai modellel a diffúzió, mint meghatározó makroszkopikus transzport mechanizmus figyelembevételével – a konvektív transzport elhanyagolásával – DAVIES és RITCHIE (1986) írta le, míg a konvekció és diffúzió együttes figyelembevételével PANTELIS és RITCHIE (1991) dolgozott ki matematikai modellt. BAIN és mtsai (2000) MINTOX multikomponenses reaktív transzport modelljével szintén a pirit oxidációja szimulálható, azonban a modell figyelembe veszi a dolomit, a sziderit, a gibbsit, a vas-oxidhidroxidok és a jarozit oldódási egyensúlyait is.

SHAW és mtsai (1998) a különböző kéntartalmú meddőkben lejátszódó oxidációs folyamatokat vizsgálták oszlopos és liziméteres kísérletekben. A pirrotin mállásával a meddőben megjelent a markazit és a Fe(III)-szulfát, majd a Fe(III)-oxihidroxidok, mint

¹⁷ co-precipitation

például a jarozit és a lepidokrokit. Emellett az alacsonyabb kéntartalmú meddőkben az oxidáció mértéke kisebbnek bizonyult, és ennek megfelelően a pH is kevésbé csökkent.

A savas kimosódás megelőzésére tett javaslatok közül néhány: oxigéntől való elzárás vízzel történő elárasztással, létesített vizes élőhelyek¹⁸ kialakítása, rossz vízvezető-képességű réteg (agyag) kialakítása, bázikus kémhatású adalékanyagok – mészkő, bázikus pernye – vagy foszfátok alkalmazása, talaj fedőréteg borítással egybekötött növényzettel telepítés.

A vízzel való borítás a *T. ferrooxidans* aktivitását visszaszorítja, azonban a pirit mállása nem gátolt teljesen, mivel a Fe^{3+} alternatív oxidálószerként jelen van a rendszerben. A Fe^{3+} azonban foszfáttal vízben rosszul oldódó csapadékot képez, így például apatitok alkalmazásával csökkenthető a savas kimosódás mértéke. A pH növekedésével a Fe^{3+} oldhatósága és emellett a *T. ferrooxidans* aktivitása is csökken (EVANGELOU és ZANG, 1995).

JORDÁN és mstai (1997) a vizes élőhelyek kialakításának geokémiai vonatkozásait vizsgálták a savas kimosódás kezelésére. A vízborítás következtében savas redukáló közegben a nehézfémek eltérő mobilitást és adszorpciós stabilitást mutatnak. A Fe és Pb az oxidokhoz és az agyagfrakcióhoz kötött állapotban jellemző, a Cu szulfidos csapadékot képez, míg a Mn és Ni nagyrészt kicserélhető, illetve vízoldható formában van jelen.

Rézbányászattól származó bányameddőkben DOLD és FONTBOTÉ (2001) az éghajlat hatását vizsgálták a nehézfémek mozgására és a másodlagos ásványképződésre. Eredményeiket két sematikus modellben foglalták össze:

(I) A csapadékkontrollált éghajlati viszonyra kidolgozott modellben a szulfidok biológiai és kémiai oxidációja kétértékű kationok (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}), oxoanionok (HMoO_4^- , H_2AsO_4^- , SO_4^{2-}) és protonok oldatba kerüléséhez vezet. A nehézfémek migrációja lefelé irányuló, a pH a mélységgel növekszik, a redoxi potenciál pedig csökken. A képződő Fe^{3+} oxidálószerként részt vehet a pirit biológiai oxidációjában, vagy másodlagos jarozit, ferrihidrit, goethit és más Fe(III)-hidroxidok képződésében a pH-Eh viszonyok és az egyes ionok aktivitása függvényében. Alacsony szulfáttartalmú meddőkben a Fe^{3+} az oxidációs zónából lefelé irányuló migráció útján átléphet a semlegesítő zónába, ahol szintén ferrihidrit és goethit képződik belőle. A H^+ , amely nagy mennyiségben szabadul fel a pirit oxidatív mállásakor és az említett ásványok képződésekor, Ca-, Mg-karbonátok

¹⁸ constructed wetland

és szilikátok jelenlétében semlegesítődik, és másodlagos ásványok, mint gipsz vagy vermikulit képződését eredményezi. A kétértékű kationok mobilitása savas közegben nagy, kimosódhatnak az oxidációs zónából, ahol a növekvő pH, és a redukzív körülmények az oldhatóság csökkenéséhez vezethetnek. Az oxoanionok az oxidatív zónában savas kémhatás mellett nagyrészt a másodlagos Fe(III)-ásványokon adszorbeálódnak (DAVRANCHE et al., 2003). Azonban az oxidációs viszonyok változása mobilitásváltozást eredményezhet (pl.: As esetében).

(2) A párolgáskontrollált éghajlati viszonyokra kidolgozott modellben a vízmozgás felfelé irányuló, így a mobilis elemek a felső, oxidatív rétegben dúsulnak. Túltelítettség esetében másodlagos sóképződés jellemző, így például bonattit, kalkantit, pickeringit, megnezioaubertit és gipsz válhat ki. E modellt reprezentálják például AL és BLOWES (1999) kutatási eredményei, akik a szulfidok oxidációját meghatározó tényezőket a hidraulikus gradiens, a talajvízszint és a bányameddők víztartalmának monitoring eredményei alapján értékelték.

A vízdoldható szulfátsókból a nehézfémek nagy intenzitású esőzés esetében vizes fázisba kerülnek és kimosódnak (BENVENUTI et al., 1997).

Száraz időszakban a H^+ -koncentráció nő, ami a szulfidos ásványok oldhatóságának és így a nehézfémek mobilitásának növekedéséhez vezet, míg csapadékos időszakban a pH az ásványi részecskék környezetében emelkedik, ami csökkenti az oldódási folyamatok intenzitását (BROWN és HOSSEINIPOUR, 1991).

DI TORO és mtsai (1996) a FeS és a CdS üledékekben lejátszódó oxidációs folyamatainak leírására javasolt modellt, amelyben a szerves széntartalmat és Fe-oxihidroxid jelenlétét, valamint az üledék oxigénellátottsága szerinti rétegződést is figyelembe vették.

A nehézfém-szulfidok anoxikus körülmények között jellemző képződési és átalakulási folyamatainak kinetikai vonatkozásait elemezte MORSE és LUTHER (1999). Az Pb, Zn és Cd kinetikai okok miatt önálló szulfidokat képez, míg a Co, Ni, Cu és Hg a FeS_2 -ba épül, oldatba kerülését a pirit oxidatív mállása határozza meg.

McGREGOR és mtsai (1998) szerint a Cu- és Ni-bányászatból származó meddők esetében a Fe, Mn, Ni és Co hasonló mobilitást mutat. A Fe(III)-koncentrációt a goethit és a jarosit képződése határozza meg, a Fe(II)-koncentrációt a sziderit kiválása pH 6,8 felett. A Mn, Ni és Co esetében nem jellemző másodlagos ásványkiválás. Az előbbieknél kevésbé mobilis a Cd, Cr, Cu, Pb és Zn, de ez nagymértékben függ a kémhatásviszonyoktól. A Cu kivételével – amely kovellinként kiválhat – ezen elemekre

sem jellemző a másodlagos ásványok formájában való kicsapódás, mobilitásukat az adszorpciós-deszorpciós egyensúlyok határozzák meg, valamint a jarozittal és goethittal való együttes csapadékképződési reakciók.

LJUNGBERG és ÖHLANDER (2001) szerint a felszíni vizekbe a bányameddőkből azok fémtartalmának 5-10%-a kerül az adszorpciós és csapadékképződéses folyamatoknak tulajdoníthatóan. A szintén Cu-tartalmú meddőn végzett vizsgálataik alapján, míg a mállás során felszabaduló Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} és Ni^{2+} ionok adszorbeálódnak a közegben, a Cu^{2+} az oxidációs zóna alatt jól elkülöníthető rétegben feldúsul, ami másodlagos kovellin képződését feltételezi. Azonban az oxidációs front lefelé irányuló mozgásával a Cu-dúsulási zóna is mozog, majd a talajvízszintet elérve a Cu^{2+} ionok egy része oldatba kerül. A talajvízszint alatt a szulfidos ásványok mállása kis mértékű, ugyanakkor a talajvíz oxidációs front okozta savanyodásával az adszorbeált ionok szintén nagyobb mértékben oldatba kerülnek.

A nehézfém-tartalmú bányameddőkkel szennyezett felszín alatti vizekben a nehézfémek nagyrészt komplexek formájában vannak jelen, vagy kolloidok felületén adszorbeáltak, amit PAUWELS és mtsai (2002) ICP-MS¹⁹ és VIP²⁰ mérésekből származó adatok összevetésével állapítottak meg. Az oldatbeli Cu-koncentráció az alacsony redoxi potenciállal jellemezhető rétegben nagyságrendekkel (akár 10^8 - 10^9) meghaladta a szulfidos ásványok oldhatósága alapján várható értékeket.

A felszíni vizekbe oldott formában bekerülő nehézfémek adszorpcióját elsődlegesen a kémhatásviszonyok határozzák meg. A pH 1-2 egységnyi változása nagyságrendekkel változtatja az adszorbeált fémkoncentrációt. A kation-adszorpció emellett kompetitív, más ionok – Ca^{2+} , Mg^{2+} – szintén részt vesznek a folyamatban (SALOMONS, 1995).

A bányavidékeken a felszíni folyóvizek nehézfém-szennyezésének MILLER (1997) szerint 90-99 %-a azonban szilárd fázisú transzport eredménye. A nehézfémek lebegőanyag felületén adszorbeált formában vagy csapadékos bevonatként²¹, illetve ásványszemcsékbe épülve szállítódnak, ezért a folyóvizekben lejátszódó geomorfológiai folyamatok alapvető szerepet töltenek be a nehézfémek sorsát és transzportját tekintve.

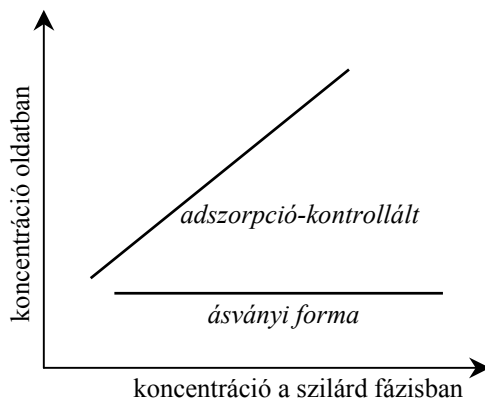
A folyóvizekbe erózió útján részlegesen mállott formában, szilárd fázisban bekerülő nehézfémek esetében az oldatbeli koncentrációt a szilárd részecskékből történő kioldódás

¹⁹ induktív csatolású plazma tömegspektrometria

²⁰ in situ voltammetria

²¹ coating

és azt követő adszorpció együttesen határozza meg (2. ábra). A szilárd részecskék – szilikátok – mátrixába ágyazott nehézfémekre a környezet változásai nem hatnak.



2. ábra: Szilárd fázisú és oldatbeli nehézfém-koncentrációk korrelációja ásványi forma jelenlétében és hiányában (SALOMONS, 1995)

A bányameddők felszíni vizekre gyakorolt környezeti hatásainak becslésére alkalmazott modellek általánosan az alábbi jelenségeket veszik figyelembe: (1) sav- és nehézfém-kimosódás a bányameddőből; (2) bázikus kémhatású tényezők a meddőben, a vízgyűjtő területen és a felszíni vízfolyásban; (3) szorpciós és/vagy csapadékképződéssel járó folyamatok; (4) komplexképződés szerves és szervetlen ligandumokkal; (5) áramlási viszonyok (SALOMONS, 1995).

2.3.4. Nehézfémek sorsa kezelt bányameddőkben

A bányameddők esetében a magas nehézfém-koncentráció miatt általános cél az in situ immobilizálás. A nehézfémek immobilizálására irányuló technológiák alapvetően három mechanizmuson alapulnak: szorpció és ioncsere, csapadékképzés és más vegyületekkel együttes kicsapás. E folyamatok mindegyike azonban kémhatásfüggő, így nemcsak a különböző adalékanyagok nehézfém-megkötő képességének, de a pH-változástól függő nehézfém-visszatartó képességének vizsgálata is fontos.

JANG és mtsai (1998) Ni, Pb és Cu sókra vizsgálták a különböző adalékanyagok – bentonit, kaolinit, homok, aktív szén, CaO, kalcium-hidroxid, keményítő-xantát, FeSO₄, Na₂S és Al₂O₃ – kombinációinak megkötő és visszatartó hatását. A CaO és Na₂S immobilizáló hatása felülmúlta a többi anyagét. A nehézfém-szulfidok oldhatósága savas közegben is kicsi, a lúgos környezet a szulfid oxidációjának visszaszorítására szükséges. Emellett a bentonittal való kombináció pH=4 esetében is jelentős nehézfém-visszatartó képességet mutatott. pH=2-nél azonban a nehézfémek kimosódása jelentősen megnövekedett.

VANGRONSVELD és mtsai (1995) a beringit alkalmazásának nehézfém-kimosódásra gyakorolt hatását vizsgálták nehézfém-tartalmú bányameddőkből. Eredményeik alapján a beringit hatására a közegen átszivárgó víz mennyisége megkétszereződik, azonban a nehézfém-kimosódás a megkötődés miatt így is 50%-nak adódik. Az adalékanyag nagy nehézfém-megkötő és immobilizáló képességének tulajdoníthatóan a beszivárgó víz nehézfém-koncentrációja csökken, és a fitoremediációs technológia során telepített növényzetre sem lép fel ennek hatására klorózis, illetve csökken a hajtásrészben a nehézfém-tartalom. Ezt támasztják alá OSTE és mtsai (2001) eredményei is.

RIBET és mtsai (1995) szerint a szulfidos bányameddőkből oxigén hatására lezajló savas mállás magas szerves szén tartalmú anyagokkal való felszíni borítással visszaszorítható, mivel az oxigén ennek oxidációjára használódik fel és nem jut az alsóbb rétegekbe. Ugyanakkor a Fe(III)-oxidhidroxidok felületén adszorbeált nehézfémek az előbbieket redukáló oldódásával oldatba kerülnek, emellett a szervesanyagokból származó vízben oldható szerves vegyületek jelenléte a meddőből szintén nehézfém-kimosódást eredményez.

Üledékek esetében a nehézfémek koncentrációját meghatározó folyamat az adszorpció és a Fe-oxidhidroxidokkal való együttes kicsapódás. Ez utóbbi csak a termodinamikai és a kinetikai jellemzők együttes figyelembevételével értelmezhető (MORSE és LUTHER, 1999).

CHLOPECKA és ADRIANO (1997), valamint EDWARDS és mtsai (1999) szintetikus zeolitok hatásának mechanizmusát vizsgálták a nehézfémek mobilitására és növények általi felvehetőségére bányászati eredetű szennyezőanyaggal terhelt talajon. Eredményeik alapján a zeolitok kationcserélő és pH növelő képessége révén a nehézfémek mobilitása, és fitotoxikus hatása is csökken.

2.3.5. Bányameddők vegetációja

Mind ökológiai, mind pedig környezetvédelmi – pl.: kockázatbecslési, illetve remedációs – szempontból hasznos információval szolgál a nehézfém-bányászati tevékenységből származó meddőkön a természetes vegetáció vizsgálata. Magas Pb-, Zn-, Cd- és Cu-tartalmú bányameddőkön többek között THOMPSON és PROCTOR (1983), LEITA és DE NOBILI (1989), WENZEL és JOCKWER (1999), FERNANDEZ-TURIEL és mtsai (2001), GALICZ és mtsai (2002), LAKATOS és mtsai (2002), valamint HAYES és mtsai (2003) végeztek vizsgálatokat mind diverzitás és biomaszatömeg szerint, mind pedig elemakkumuláció tekintetében.

Az európai bányászati területeken előforduló domináns növényfajokat éghajlati viszonyok zonalitásának tükrében ERNST (1989), az amerikai bányászati területeken jellemzőeket a bányászott nehézfémektől függően WICKLAND (1989), míg az Afrikában található, magas nehézfém-koncentrációjú területeken jellemző növényfajokat BROOKS és MALAISEE (1989) foglalta össze.

Az akkumuláció fogalmát PETERSON definiálta (1971), két megközelítésben: (1) Egy elem bizonyos élő szervezetben való felhalmozódása olyan koncentrációban, amely meghaladja a szervezetet körülvevő közegbeli koncentrációt. – Az értelmezés megkívánja azonban a közegben a hozzáférhető elemkoncentráció figyelembevételét. (2) Egy élő szervezetben a normál életkörülményekhez viszonyítva nagyobb mennyiségű elem felhalmozódása. – Az értelmezés ez esetben azért nem egyértelmű, mert nem körülhatárolható, mi tekinthető normál életkörülménynek az egyes fajok esetében.

BROOKS és mtsai (1977) használták a hiperakkumulátor kifejezést annak kifejezésére, amikor valamely egyed összehasonlítva egy nem akkumulátor egyeddel egy nagyságrenddel vagy azt meghaladóan több elemet tartalmaz. BROOKS mtsai (1980), illetve REEVES és mtsai (1999) a hiperakkumuláció fogalmát nehézfémekre nézve specifikusan határozta meg és a határértékeket fémenként, a levél szárazanyagra vonatkoztatva dolgozta ki. A hiperakkumulátor fajokat magukba foglaló családokat BAKER és mtsai (2000) foglalták össze.

A hiperakkumulátor növényekben a nehézfém-koncentráció meghaladhatja a növény szárazanyag-tartalmára vonatkoztatott 1%-ot anélkül, hogy a növények növekedésében gátlás lépne fel. Ez feltételezi olyan mechanizmusok meglétét, amelyek során a nehézfémek a növények számára nem-toxikus formába alakulnak, például kelátképződéssel, vagy a citoplazmában lévő metabolikus helyektől való elszigetelődéssel. További lehetőség lehet alternatív, nehézfémekre kevésbé érzékeny metabolikus utak aktiválódása, vagy az egyes enzimek szerkezetének megváltozása, vagy a membránok permeabilitásának változása a strukturális átrendeződés vagy összetétel-változás következményeként (DAHMANI-MULLER et al., 2000; MEJÁRE és BÜLOW, 2001).

A nehézfémek kelátkomplexeinek vizsgálata azok nem-toxikus formába alakításának tekintetében előtérbe került a kutatások során. Számos nikkelakkumulátor növény esetében kimutatták, hogy a nikkel túlnyomórészt citráthoz kötötten halmozódott fel (LEE et al., 1977), és a képződött citrát, illetve a felvehető nikkel mennyisége között szoros korreláció adódott.

Az oxigéndonor karbonsavak kétségkívül fontos ligandumok bizonyos fémek kelátképzésekor, azonban nem valószínű, hogy meghatározóak a fémspecifikusság vagy a hiperakkumulátor sajátság tekintetében (HARMENS et al., 1994).

Bár az olyan ligandumok koncentrációja, mint a citrát, vagy a malát nagyobb a nehézfémekkel kezelt növények esetében, OSMOND (1976) szerint a szerves savak szintézise egy általános metabolikus válasz lehet a töltésegyensúly fenntartásához.

A kéndonor ligandumok közül a metallotioneinek és a fitokelatinok kerültek a kutatások középpontjába. A fitokelatinok szerepét részletesen ZENK (1996) foglalja össze. A metallotioneinek a gombákban és az emlősökben fémdetoxifikáló szerepet töltenek be, a növényekben betöltött ilyen irányú szerepük azonban vitatott (ROBINSON, 1989).

A nitrogéndonor ligandumok tekintetében KRAMER és mtsai (1996) lineáris korrelációt találtak a nikkell és a hisztidin koncentrációja között egyes vizsgált fajok floém rendszerében. Mivel a nikkell a hajtásban főként karbonsavakkal képzett komplex formában van, a hisztidin feltételezett elsődleges szerepe gyökérsejtek által felvett nikkellel való kelátképzés, ami elősegíti a nikkell hajtásba történő szállítását a floémában. Ily módon talán közvetlen kapcsolat lehet a nikkell-hiperakkumuláció és a toleranciáért felelős mechanizmusok között.

A hiperakkumulátor növények sajátságairól és a fitoremediációban potenciálisan betölthető szerepéről részletes áttekintést többek között REEVES és BAKER (2000) ad. CHANEY és mtsai (1997) szerint a nehézfémekkel szennyezett talajok fitoremediációs technológiájának hipotetikus kialakítási módszere a következő lépéseket tartalmazza: (1) A kiválasztott nehézfém-toleráns és hiperakkumulátor növényfaj populációi genetikai diverzitásának figyelembevétele; (2) A genotípusos különbségek összevetése hozam és hiperakkumuláció tekintetében; (3) A fémekben gazdag területeken hatékony akkumulátor növények nemesítése; (4) A szükséges beavatkozások azonosítása a biomassza magas hozamának és nagy nehézfém-koncentrációja fenntartásának céljából – pl. tápanyag-kijuttatás, talajkondicionálás, pH-beállítás, növényvédelem, stb.; (5) Ültetési, termesztési, betakarítási és biomassza-kezelési módszerek kidolgozása; (6) Gazdaságos fém-visszanyerési módszerek kiválasztása – pl. biomassza égetése magas nehézfém-tartalmú hamu nyerésével – és a biomassza-energia felhasználása; (7) Módszerek meghatározása a nehézfémek hamuból történő kinyerésére; (8) A gazdálkodási rendszerek meghatározása, amely lehetővé teszi a technológia gazdaságos alkalmazását.

A HAYES és mtsai (2003) által javasolt fitoremediációs technológia alkalmazásának lépései a következők: (1) jelentős biomaszátömeggel jellemezhető, nehézfémeket

elsősorban hajtásrészben akkumuláló, gyorsan nöövő növényfajok telepítése; (2) megfelelő mikorrhiza fajokkal történő kezelés; (3) kelátképző ágens híg vizes oldatával történő kezelés a fitotoxikus hatás és a közeg vízháztartása figyelembevételével; (4) hajtásrész betakarítása és kezelése.

A fitoremediációs technológia kifejlesztésének kritikus pontja, hogy nem gyakoriak a nagy biomasszahozamú hiperakkumulátor fenotípusok. E probléma megoldását célozzák a fémakkumulációért felelős gének azonosítására és átültetésére irányuló molekuláris biológiai és biokémiai vizsgálatok (ERNST, 1996; OW, 1996; KRAMER és CHARDONNENS, 2001, BREWIN et al., 2002; BERNARD et al., 2004).

A nehézfémek növényi részekben való megoszlásának vizsgálatával nyilvánvalóvá vált, hogy a nehézfémek eltérő mértékben akkumulálódnak a gyökérzetben, a hajtásban, illetve a termésben, ami fémenként eltérő fiziológiai mechanizmusra utal (JOHNSTON és PROCTOR, 1977; LEITA és DE NOBILI, 1989). Emellett a magas nehézfém-koncentrációjú területeken élő egyedek nagyobb mértékű toleranciát mutatnak, mint az azonos fajhoz tartozó, de nem szennyezett területről származókéi (QURESHI et al., 1985; PALIOURIS és HUTCHINSON, 1991; LOMBI et al, 2000, 2001).

A tolerancia COX és HUTCHINSON (1979) szerint nem elemspecifikus. Ko-toleranciát mutattak ki olyan elemekre nézve is, amelyek a vizsgált növények élőhelyén nem jellemzőek nagy koncentrációban.

A nehézfém-tolerancia COBON és MURRAY (1983) szerint nem genetikai eredetű sajátosság, nem találtak kromoszóma-eltérést például a szennyezett és szennyezetlen területekről származó azonos fajhoz tartozó egyedek esetében. MENGONI és mtsai (2000) azonban feltételeznek a tolerancia és a genetikai állomány között összefüggést, és DNS vizsgálataik alapján azonosítanak csak a bányászati területekről származó populációkban jellemző géneket.

MEHARG (1994) szintén genetikai okokra vezeti vissza a tolerancia jelenségét, egyúttal azonban elégtelennek ítéli az eltérő toxikus elem-koncentrációjú területekről származó növényminták összehasonlításán alapuló következtetéseket. A fémtolerancia genetikai hátterét MACNAIR (1993) elemzi részletesen, kitérve a vizsgálati módszerekre is.

A tolerancia mechanizmusára nézve a transzlokáció gátlódása egy alternatíva, amit BAKER (1978) adott fajhoz tartozó toleráns és nem toleráns populációk összevetésével vizsgált. A szerző szintén megállapította, hogy a mechanizmus fajoktól és elemektől függő, és csak hosszú idejű kísérletekkel vizsgálható eredményesen.

Az akkumulálóképesség genetikailag meghatározott tulajdonság. SCHULMAN és mtsai (1999) megnövekedett Cd- és Pb-akkumuláló képességű egyedek szelektálására dolgoztak ki radiometriás eljárást.

A hiperakkumuláció és a tolerancia közötti kapcsolat nem feltárt. Egyes eredmények szerint nincs korreláció a fém-hiperakkumuláció és tolerancia között, azaz valószínűsíthető, hogy egymástól független jellemzők (WALKER, 1990). Ugyanakkor megállapítható, hogy az akkumulátor fajok nagyfokú toleranciát mutatnak (REEVES és BROOKS, 1983).

Extrém mértékű nehézfém-akkumulációt leginkább a természetes körülmények között magas nehézfém-tartalmú területeken élő növények produkálnak. Emellett egyes növényfajok nagymértékben szelektíven képesek bizonyos fémeket akkumulálni (PORTER és PETERSON, 1975). Néhány nehézfém-hiperakkumulátor fajt magába foglaló családot a 20. táblázat tartalmaz.

20. táblázat: Családok, amelyekben előfordulnak hiperakkumulátor fajok (BAKER et al., 2000)

<i>elem</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>
család	Brassicaceae Violaceae Flacourtiaceae Buxaceae Euphorbiaceae Sapotaceae Rubiaceae Dichapetalaceae Ochnaceae Meliaceae Asteraceae	Brassicaceae Violaceae Dichapetalaceae	Brassicaceae	Brassicaceae Poaceae Plumbaginaceae Caryophyllaceae	Lamiaceae Scrophulariaceae Caryophyllaceae Asteraceae	Lamiaceae Scrophulariaceae Asteraceae Fabaceae Nyssaceae

A magas nehézfém-koncentrációval jellemezhető területeken található nagy fém-tűrő-képességű növények esetében BAKER (1981) két alapmechanizmust feltételezett: a magas nehézfém-tartalmú növények²² a hajtásrészben felhalmozzák a nehézfémeket és sejtszinten fejtenek ki detoxifikáló reakciókat, míg a kis nehézfém-tartalmú növényfajok²³ a gyökérzet szelektív adszorpciója, illetve a hajtásba történő csökkent transzlokáció eredményeként magas nehézfém-koncentrációval jellemzett területeken is kis mértékű nehézfém-felvételt produkálnak.

KELLY és GUERIN (1995) tenyészedényes kísérletek során vizsgált hiperakkumuláló sajátságú fajokat, amelyek az adott kísérleti körülmények között nem produkálták a várt

²² *accumulator*

²³ *excluder*

nagyfokú nehézfémfelvételt. Ennek okaként feltételezték, hogy a hiperakkumulációhoz egy bizonyos nehézfém-koncentrációt meghaladó felvehető elemhányad szükséges.

Az egyes növényfajok nehézfém-tűrő mechanizmusainak feltárására szintén alkalmas a nehézfém-bányászati területeken található vegetáció vizsgálata. Például SOLDEVILLA és mtsai (1992) pirites bányászati területeken ilyen szempontból vizsgálták a természetes fás szárú növénytársulásokat.

A bányameddőkön azonosított primer vegetáció általában kevés fajból és nagyszámú egyedből áll. A szélsőséges körülményeket tűrő fajok jelenlétével azonban idővel – a humusztartalom növekedésével – a közeg talajtani szempontból egyre kedvezőbbé válik (SIEGHARDT, 1989).

A magasabb rendű növények betelepedésére CONNELL és SLATYER (1977) három szukcessziós modellt javasolt: a facilitációs, a tolerancia és az inhibíciós modellt. Ezek alkalmazhatóságát magas nehézfém-tartalmú bányászati területeken ERNST (1989) értékelte. Az első modell szerint a primer társulások a környezetet (földtani közeget) olyan mértékben módosítják, hogy az a későbbi társulások számára is megfelelővé válik, ami a nehézfémekkel terhelt területekre is alkalmazható. A második szerint a későbbi populációk stressztűrő képessége kisebb, mint a pionír társulásoké. Bányászati területekre ez a modell nem alkalmazható. A harmadik szerint – ami csak alacsony nehézfém-koncentráció esetén értelmezhető érc-tartalmú területeken, mivel magasabb koncentrációk esetén egyéb abiotikus tényező is meghatározza a populáció méretét – a későbbi szukcessziós társulásokkal szemben a korai, nagy tűrőképességű, konkurráló fajok dominálnak.

WICKLAND (1989) szerint az általa vizsgált bányászati területeken a vegetáció térbeli mintázata és faji összetétele egyes esetekben erősebb korrelációt mutatott a kémhatással és a kationcsere-kapacitással, mint a nehézfém-koncentrációval, ugyanakkor megállapítja, hogy a nehézfémek jelenléte teszi különbözővé a szennyezett talajok vegetációját a nem szennyezett környezetétől és meghatározó a szukcessziós folyamatokban.

A nehézfémek növények általi felvehetőségét legalább három jellemző: a potenciálisan felvehető elemtartalom (mennyiségi tényező), az aktivitás, elemek aránya (intenzitási tényező) és a szilárd- és folyadékfázis, valamint folyadékfázis és növénygyökérzet közötti anyagáramlás (kinetikai tényező) együttes figyelembevételével értékelhetjük (BRÜMMER et al., 1986).

DAVIES (1992) szintén a nehézfémek (Cd, Cu, Pb és Zn) talajtulajdonságoktól függő felvételét vizsgálta bányászati eredetű nehézfémekkel szennyezett talajú kertekben. Megállapítása szerint elemenként eltérő regresszió mutatható ki a különböző kötésben lévő elemhányad és az akkumulált mennyiség között.

Szabadföldi kísérletekkel Magyarországon a toxikus elemek mobilitási sajátosságait, valamint a talaj-növény rendszerben való viselkedésüket behatóan többek között például FODOR (2002), KÁDÁR (1991), valamint LEHOCZKY (2002) vizsgálta.

A fémkationok talajból növények által történő kivonására sematikus modellt URE és mtsai (1993), míg matematikai modellt DARRAH és STAUNTON (2000) javasolt. A modell figyelembe veszi a gyökérzetén történő felvétel mechanizmusait, valamint a gyökérzet változásait.

A nehézfémek növényekre gyakorolt toxicitása számos káros biokémiai és fiziológiai változásában nyilvánul meg. A nehézfémstressz alapvetően membránkárosodást, enzimaktivitásbeli változást, és a gyökérzet fejlődésének gátlását jelenti. E jelenségek következményeként felborulhat a hormonháztartás, a tápanyag-gazdálkodás, csökkenhet a fotoszintetikus aktivitás, illetve elégtelen vízszállítás és transzspiráció léphet fel. A nehézfémek vízháztartásra gyakorolt hatását például BARCELO és POSCHENRIEDER (1990), míg az enzimaktivitás nehézfémek hatására történő változását ASSCHE és CLIJSTERS (1990) elemzi részletesen.

A vegetáció szerepe a vízháztartás módosításával, valamint az erózióvédelemmel kettős. A fitoextrakciós jelenségek, azaz a növények nehézfém-felhalmozó képessége, a bányameddőkhöz mérhető nagyságrendek miatt elhanyagolható jelentőségűek, ugyanakkor a bányameddők vegetációjának kutatása értékes ismeretanyagot szolgáltat például a kis mértékben szennyezett területeken alkalmazható potenciális növényfajok élettani sajátosságait tekintve (KAMNEV és LELIE, 2000).

2.4. Nehézfém-szennyezés és kármentesítés

A fejlett ipari országokban az 1970-es években, Magyarországon az 1990-es évek elején került a közvélemény figyelmének középpontjába a múlt örökségét képező, hátrahagyott tartós környezetkárosodások ténye (KÁDÁR, 1998; TAMÁS, 2002; FILEP et al., 2002).

Világviszonylatban jelentős kezdeti lépés a környezetvédelem és ezen belül a kármentesítés terén az Amerikai Egyesült Államokban a Környezetvédelmi Hivatal, a US EPA létrehozása volt 1970-ben. Ezt követően születettek olyan környezetvédelmi jogszabályok, mint a *Superfund* környezeti kármentesítési rendelet.

Magyarországon a szennyezett területek felszámolása az 1996-ban kormányhatározattal indított Nemzeti Környezetvédelmi Programmal került előtérbe. Ennek képezi részét az Országos Környezeti Kármentesítési Program, amelynek célja a földtani közegben (talajban) és a felszín alatti vizekben a szennyezettség felderítése, mértékének feltárása, valamint a veszélyeztetett területeken a szennyezés okozta kockázat csökkentése.

A Magyarországon hatályos felszín alatti víz és földtani közeg minőségének védelméről szóló jogszabályokban a vonatkozó határértékek az ivóvízminőség és a vízi ökoszisztémák igényei, illetve a talajok multifunkcionalitásának és a felszín alatti vizek szennyezéssel szembeni érzékenységének figyelembevételével kerültek megállapításra.

A legtöbb irányelv, amely ma a gyakorlatban a nehézfémekkel szennyezett felszíni és felszín alatti vizek, valamint földtani közegek minősítésére vonatkozik – így pl. a „Holland lista” vagy a Magyarországon hatályos 10/2000 KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet – a teljes elemtartalom meghatározásán alapszik és nem veszi figyelembe a szennyezőanyagok mobilitását és biológiai felvehetőségét (GUPTA et al., 1996; KÁDÁR, 2001).

Néhány irányelv szerint a talajtani sajátosságok ismeretében kell a határértékeket megállapítani, azonban ennek gyakorlati alkalmazása nehézkes. Ennek ellenére számos országban került már a szabályozásba (vagy tervezetten fog) olyan irányelv, amely a teljes elemtartalomra vonatkozó határértékek meghatározása mellett az adott extrahálószerrel oldható elemtartalomra vonatkozó értékeket is figyelembe veszi (21. táblázat) (RAURET, 1998).

21. táblázat: Szabályozásban szereplő vagy tervezett extrakciós eljárások (RAURET, 1998)

<i>ország</i>	<i>eljárás</i>	<i>cél</i>
Németország	NH_4NO_3 1 mol l ⁻¹	mobilis mikroelem-tartalom meghatározása
Franciaország	Na_2EDTA 0,01 mol l ⁻¹ + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol l ⁻¹ , pH = 7 DTPA 0,005 mol l ⁻¹ + TEA 0,1 mol l ⁻¹ + CaCl_2 0,01 mol l ⁻¹ , pH = 7,3	felvehető Cu, Zn és Mn tartalom meghatározása (mezőgazdasági vonatkozás)
Olaszország	EDTA 0,02 mol l ⁻¹ + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,5 mol l ⁻¹ , pH = 4,6 DTPA 0,005 mol l ⁻¹ + TEA 0,1 mol l ⁻¹ + CaCl_2 0,01 mol l ⁻¹ , pH = 7,3	felvehető Cu, Zn, Fe és Mn tartalom meghatározása savanyú talajok esetében
Hollandia	CaCl_2 0,1 mol l ⁻¹	nehézfémek felvehetősége és mobilitása szennyezett talajok esetében
Svájc	NaNO_3 0,1 mol l ⁻¹	oldható nehézfém (Cu, Zn, Cd, Pb és Ni) tartalom meghatározása, kotoxikológiai kockázatbecsléshez
Nagy-Britannia	EDTA 0,05 mol l ⁻¹ , pH = 4	felvehető Cu-tartalom meghatározása

A megelőzést szolgáló, a kockázatbecslésre irányuló, valamint a kármentesítésre vonatkozó irányelveket gyakran egymástól elkülönítve alakítják ki, és nem kerülnek megkülönböztetésre a szennyezett mezőgazdasági területek az egyéb földhasználat alá vont szennyezett területektől (pl.: hulladéklerakók és bányameddő), holott az általuk képviselt kockázat a szennyezés nyilvánvaló különbözősége miatt eltérő. A Magyarországon hatályos jogszabály érzékenységi rangsorolja a szennyezett területeket (33/2000 Korm. rendelet).

Az Európai Unióhoz csatlakozó közép- és kelet-európai országok bányászati hulladékokkal kapcsolatos menedzsmentjét és jogi szabályozását HÁMOR (2002) elemezi.

A geokémiai háttér számszerűsítése mind alkalmazott, mind pedig elméleti biogeokémiai kérdések és modellek kapcsán szükséges. Regionális és lokális léptékben a globális háttérértékek használata nem elfogadott, a természetes háttérértékek reprezentatív mintavétellel és elemzéssel, valamint megfelelő statisztikai eljárás alkalmazásával becsülhetők. Különösen fontos ez azokon a területeken, ahol természetes eredetű pozitív anomáliát mutató geokémiai képződmények jellemzők (MATSCHULLAT et al., 2000; PROKISCH et al., 2000).

2.5. Nehézfém-szennyezés feltárása

2.5.1. Mintavételi stratégia

A szennyezett területek vizsgálata és minősítése összetett feladat, sokirányú ismeretet és jól szervezett, egymásra épülő tevékenységet jelent. A talajtisztítási, kármentesítési beavatkozások hatékonyságát a leggyengébb láncszem, általánosan elfogadottan a talajmintavétel, valamint az adatok értelmezése terén a hiányos kalibráltság határozza meg (KÁDÁR, 1998).

A mintavételezés során a reprezentativitás a legfőbb irányelv. E célt szolgálják a vizsgált paraméter szempontjából optimálisan kiválasztható mintavételi stratégiák, amelyek rögzítik a mintavételi pontok javasolt helyét és számát. A mintavétel során törekedni kell arra, hogy a vizsgált paraméter időben ne változzon. A minta-előkészítés módját mindig az analitikai elemzési módszer határozza meg. A mintavételezés és minta-előkészítés alapvető szabályait fémspeciáció meghatározásához talajban és üledékekben például RUBIO és URE (1993), valamint CRÉPIN és JOHNSON (1993) részletezi.

A talaj, illetve földtani közeg fizikai, kémiai és biológiai vizsgálata során a legkevésbé jól definiált a minta a vizsgálat egészét tekintve, és fontossága gyakran hanyagolt.

Ugyanakkor a talajtani sajátságok és különösen a szennyezettség mértéke kis távolságokban is akár nagyságrendekkel változhat. Emellett a környezetvédelmi célú mintavételhez nem feltétlenül alkalmazhatók a hagyományos, szabályos térhálót alapulvevő mintavételi stratégiák (URE, 1996).

A bányászat és ércfeldolgozás globális viszonylatban nem a legfőbb toxikus elem forrás, más ipari tevékenységek, a mezőgazdaság és a közlekedés egyaránt hozzájárul a környezeti elemek toxikus elem terheléséhez. A bányászati tevékenység azonban lokálisan jelentős környezetszennyezést okoz. E szennyezett területek felmérésekor általában eltérő – egyaránt szubjektív, random és geostatisztikai módszerekkel megalapozott szisztematikus – mintavételi stratégiákat követnek, és a minták száma nem feltétlenül reprezentatív a levont következtetések tükrében. Emellett az eltérő analitikai eljárások az eredmények összehasonlítását gyakran nem teszik lehetővé (DUDKA és ADRIANO, 1997).

2.5.2. Mérés módszerek

A nehézfém-szennyezés okozta kockázat megítélésénél két fő tényezőt szükséges figyelembe venni, a teljes anyagmennyiséget és a kémiai kötési formákat. Bár az utóbbi határozza meg a nehézfémek hozzáférhetőségét a biogeokémiai körforgalomban, a jogszabályozás a teljes elemtartalmat veszi alapul. Ennek oka, hogy a kémiai formák meghatározása szilárd mintákban bonyolult feladat, és csupán néhány analitikai eljárás áll rendelkezésre. Ezek közé tartoznak az extrakciós eljárások, amelyek során értékes információkat nyerünk egy szennyezett terület okozta környezeti kockázat becsléséhez, azonban kémiai értelemben nem tárjuk fel az elemek specieszeit (22. táblázat) (WELTER et al., 1999; BASTA és GRADWOHL, 2000).

A szennyezett közegekben a kötési formák feltárására általánosan alkalmazott extrakciós eljárások segítségével nyert adatok más kiegészítő vizsgálatokkal együttesen értékelendők, mivel az extrahálószer nem teljesen szelektív (NIREL és MOREL, 1990; TESSIER és CAMPBELL, 1991; RIBET et al., 1995).

A nehézfémek speciációjának analitikai vonatkozásaival kapcsolatos irodalom igen széles, különösen az extrakciós eljárások tekintetében (pl.: DAS et al., 1995; URE et al., 1993; URE, 1996; GLEYZES et al., 2002).

22. táblázat: Leggyakrabban alkalmazott extrahálószer (RAURET, 1998)

<i>csoport</i>	<i>extrahálószer</i>
savas extrahálószer	HNO ₃ 0,43 – 2 mol l ⁻¹ királyvíz HCl 0,1 – 1 mol l ⁻¹ CH ₃ COOH 0,1 mol l ⁻¹ Mehlich 1: HCl 0,05 mol l ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,0125 mol l ⁻¹
kelátképzők	EDTA 0,01 – 0,05 mol l ⁻¹ különböző pH mellett DTPA 0,005 mol l ⁻¹ + TEA 0,1 mol l ⁻¹ + CaCl ₂ 0,01 mol l ⁻¹ Mehlich 3: CH ₃ COOH 0,02 mol l ⁻¹ + NH ₄ F 0,015 mol l ⁻¹ + HNO ₃ 0,013 mol l ⁻¹ + EDTA 0,001 mol l ⁻¹
pufferolt sóoldatok	CH ₃ COO NH ₄ – CH ₃ COOH 1 mol l ⁻¹ pH = 7 CH ₃ COO NH ₄ – CH ₃ COOH 1 mol l ⁻¹ pH = 4,8
nem pufferolt sóoldatok	CaCl ₂ 0,01 – 0,1 mol l ⁻¹ NaNO ₃ 0,1 mol l ⁻¹ NH ₄ NO ₃ 1 mol l ⁻¹ AlCl ₃ 0,3 mol l ⁻¹ BaCl ₂ 0,1 mol l ⁻¹

Bár a geokémiai fázisok nem teljesen különíthetők el például szekvens extrakcióval, és az extrahálószer a vizsgált talaj, üledék vagy bányameddő esetében eltérő hatékonyságúak és elemenként is változó eredményt adnak, a nehézfémek relatív kötéseiről a különböző alkotóelemekhez értékelhető információt szolgáltatnak (CLEVENGER, 1990; MASKALL és THORNTON, 1998; QUEVAUVILLER, 1998; GOMEZ ARIZA et al., 2000).

Az egy lépéses és szekvens extrakciós eljárás az egyes ásványok esetében alkalmas az adott frakció(k)hoz kötött mikroelemek elkülönítésére, ugyanakkor több ásványforma és humuszsavak jelenlétében az extrakció során lejátszódó újbóli adszorpció²⁴ és a frakciók közötti átrendeződés²⁵ eredményeként az elemek bizonyos hányada a visszamaradó szilárd fázisban marad (TESSIER és CAMPBELL, 1988; XIAO-QUAN és BIN, 1993).

A szekvens extrakcióra jellemző korlátozott szelektivitás, valamint a frakciók közötti átrendeződés termodinamikai okait BERMOND (1992) elemzi.

A felhagyott bányameddők speciációs elemzésére FANFANI és mtsai (1997) vizsgálták a szekvens extrakciós eljárások adaptálhatóságát és korlátait. Megállapításaik szerint az eredmények kiegészítő információt nyújtanak a geokémiai és az ásványtani elemzésekhez, ugyanakkor értékelésük csak azokkal együttesen történő elemzés alapján megbízható.

Közel semleges kémhatású Pb-Zn szulfidos bányameddő esetében a szekvens extrakciós elemzés eredményei szerint vizes extrakcióval a szulfátos nehézfémhányad különíthető el, ami az oxidatív mállás során képződik. A kicserélhető frakció az agyagásványok és

²⁴ readsorption

²⁵ redistribution

vasoxidok felületén kötött nehézfémeket tartalmazza, ami könnyen mobilizálódik a talajvízben, illetve talajban. A karbonátos frakcióban a kalcium- és magnézium-karbonátokhoz kötött nehézfémhányad jelenik meg. A szideritből nem oldódik ki nehézfém, míg az Pb az anglezitből és cerusszitből jelentős mértékben felszabadul. Ez a frakció enyhén savas körülmények között bekerül a biogeokémiai körfolyamatba. A redukálható frakcióban nemcsak a Fe-oxihidroxidokhoz kötött nehézfémek jelennek meg, hanem a szideritben és részben az anglezitben kötött hányad is. A szerves frakcióban megjelenő nehézfémhányad elhanyagolhatóan kicsi. A szulfidos frakció a szennyező elemek azon részét tartalmazza, amely csak a mállási folyamatok eredményeként jelenik meg végül a környezetben. A reziduális hányadot Si és Al ásványok képezik, amelyek nem tartalmaznak jelentős mennyiségben nehézfémeket (FANFANI et al., 1997).

A kötési formák megállapítására közvetett módon alkalmazott szekvens extrakciós eljárás mellett alkalmazhatók közvetlen eljárások, például a SEM vagy az XRD módszer (MATTIGOD et al., 1986). A közvetlen módszerek hátránya azonban, hogy nem minden esetben kellően érzékenyek (ROBERTS et al., 2003).

Az ionos formák mátrixtól való elválasztása legtöbbször nem lehetséges azok kémiai struktúrájának megváltoztatása nélkül, mivel komplexeket képeznek vagy adszorbeálódnak a mátrix felületén, különösen a humuszsavak és az agyagásványok felületén. Ezt figyelembe véve a speciációs analízis akkor vezet megbízható eredményhez, ha az analitikai jelet a mátrixtól függetlenül kapjuk. A legtöbb eljárás, így a tömegspektrometria, az Auger-elektron spektroszkópia, az IR és Raman spektroszkópia, továbbá a röntgendiffrakció során a mátrixhatás nem küszöbölhető ki. Ennek megoldására kétféle mód adódik: nagymértékben szelektív eljárás alkalmazása, illetve nagyfelbontású elemzések, például elektronmikroszkópia alkalmazása (WELTER et al., 1999).

ADAMO és mtsai (1996) SEM/EDX és szekvens extrakciós módszerekkel vizsgálták a Cu és Ni kémiai formáit bányászati területen. A SEM/EDX a mobilitás megítélése szempontjából az extrakciós eljárással nyert ismerethez kiegészítő információt is szolgáltatott.

A kémiai elemzéssel kapott adatok tájékoztató jellegűek, szigorúan véve önmagukban nem jelentenek közvetlen toxikológiai vagy élettani értelmet. A hatásokat kell ismernünk (KÁDÁR, 1998).

Környezeti szempontból különböző erősségű kivonások, frakciók kerültek meghatározásra, melyek többé-kevésbé jellemezni képesek az eltérő kötési

vegyületformákat a talajban. Így a szervesanyaghoz, agyagásványokhoz, oxidokhoz, karbonátokhoz kötött frakciók egyben eltérő mobilitási fokozatokat képviselhetnek, mint az ásványosodással, mállással lassan felszabaduló, közepesen felvehető, mobilis vagy felvehető stb. A szennyezőanyagtól, nehézfémektől, valamint a talajtulajdonságoktól függően azonban ugyanaz a kivonószer más és más mennyiséget/frakciót von ki, nem létezik olyan extrakció, amely valamennyi szituációban képes a mobilitási fokozatokat egyetemlegesen azonosítani (KÁDÁR, 1998).

RYBICKA és mtsai szerint (1994) bányászatból eredően rézzel és ólommal szennyezett talajoknál a szekvens extrakciós és a közvetlen vizsgálatok eredményei nem egyeznek: az extrakciós eljárás alapján a réz és az ólom jelentős része vagy kicserélhető formában, vagy karbonátok formájában van jelen, és csak kis hányad szulfidos formában, ugyanakkor a pásztázó elektronmikroszkópiás eljárás eredményei szerint a szulfidos forma a domináns. A röntgendiffrakciós vizsgálatok igazolták a kalkopirit és a covellin jelenlétét, karbonátos formákat nem fedtek fel. Az ellentmondás feloldására a szerzők a – gyenge extrahálószernek ellenálló – nehézfém-szulfidok oxidációs reakció eredményeként szulfátokként való oldatba kerülését feltételezik.

Rézbányászatból származó bányameddőkre DOLD (1999) dolgozott ki szekvens extrakciós eljárást, amely a szulfidok oxidációja és a semlegesítődési folyamatok elemek mobilitására gyakorolt hatásának vizsgálatához megfelelő eszköznek bizonyult. Ennek megfelelően elkülöníthető a vízdoldható frakció, a kicserélhető frakció, a Fe(III)-oxihidroxidokhoz és Fe(III)-oxidokhoz kötött frakció, a szervesanyagokhoz kötött és másodlagos CuS frakció, az elsődleges szulfidos ásványok, és a szilikátokhoz kötött frakció.

RIBET és mtsai (1995) Ni-bányászat során keletkezett, oxidálódott bányameddőre javasoltak szekvens extrakciós eljárást, amely során elkülöníthető volt a vízdoldható frakció – elsődlegesen gipsz –, a redukálható frakció – jarosit és Fe-oxihidroxidok – és a reziduális frakció. A redukálható frakció vizsgálatával megbecsülhető a redukatív körülmények között potenciálisan oldatba kerülő nehézfém-tartalom is.

A KERSTEN és FÖRSTNER (1995) által kidolgozott szekvens extrakciós eljárást bányameddőkben a nehézfém-speciáció elemzésre többek között KIM és mtsai (2001) alkalmazták, amellyel a kicserélhető, a karbonátos, a könnyen (Mn-oxidos) és közepesen (Fe-oxidos) redukálható, valamint a szulfidos/szerves frakció és a reziduális hányad különíthető el.

A nehézfémek biológiai felvehetőségét és toxicitását meghatározó szabad fémion aktivitásának (PARKER és PEDLER, 1997) meghatározására számos elektrokémiai módszer használatos, így az ionszelektív elektródokkal végzett mérések, ahol azonban a szilárdfázisú elektródok szelektivitása környezeti minták esetében csökkenhet. A voltammetriás módszerek közül az inverz voltammetria²⁶ 10^{-8} - 10^{-11} M koncentráció esetén is alkalmas a nehézfémek speciációjának vizsgálatára. A kompetitív kelátképzésen alapuló eljárás szintén kellő érzékenységgű az ionaktivitások meghatározására, azonban környezeti minták esetében a szelektivitás mértéke szintén csökkenhet. A kationcserélő gyanták alkalmazása szintén alkalmas a talajokban a szabad fémion aktivitások egymás melletti meghatározására, amelynek egy továbbfejlesztett változata a féligáteresztő kationcserélő membrán alkalmazása (WENG, 2002).

A folyékony és szilárd fázisú speciáció analízis módszereit összefoglalóan többek között TACK és VERLO (1995), valamint HAYES és TRAINA (1998) értékelte.

Bár a szekvens extrakciós eljárások nem szelektívek az egyes frakciókra nézve, és az extrakció során a mikroelemek kötésviszonyaikat tekintve átrendeződnek, mégis gyakran alkalmazott módszerként adódnak a biológiailag felvehető elemhányad becslése és a növények által ténylegesen felvett és így a táplálékláncon keresztül potenciális veszélyt hordozó elemhányad kapcsolatának vizsgálatához.

Az egyes frakciók fémtartalma és a növények által felvett elemtartalom közti összefüggések vizsgálatokor adott elemekre, adott növényfaj és talajtípus esetében egyes szerzők korrelációról számoltak be, így például IYENGAR és mtsai (1981) a kicserélhető és szervesanyagokhoz kötött frakció elemtartalmát találták reprezentatívnak a növények által felvett elemtartalomra. Más eredmények szerint nincs direkt korreláció, az összefüggés-vizsgálatba be kell vonni egyéb talajkémiai paramétert is, így a pH-t (QIAN et al., 1996).

A biológiailag felvehető elemtartalom meghatározására gyakran alkalmazott extrahálószer az EDTA²⁷ és a DTPA²⁸. Ezek reprezentativitását és egymással való összefüggését vizsgálták többek között QUEVAUVILLER és mtsai (1996). Az EDTA-val extrahálható elemhányad általában jól korrelál a növények elemtartalmával a Cd, Cu, Ni, Pb és Zn esetében, ezért gyakran alkalmazott kivonószer. Mivel EDTA-val a

²⁶ *stripping voltammetry*

²⁷ etilén-diamin-tetraecetsav

²⁸ dietilén-triamin-pentaecetsav

karbonátos és szerves anyagokhoz kötött frakció is kivonható, az extrahálószer alkalmas a karbonátos szennyezett talajok, illetve közegek vizsgálatára is.

Az EDTA-val történő extrakciós vizsgálatoknál ügyelni kell arra, hogy a komplexképző ágens feleslegben legyen, mivel kisebb EDTA-koncentrációnál az extrahálható mikroelem-mennyiség – a kompetíciós folyamatok előtérbe kerülése miatt – erős függést mutat a kémhatástól. GHESTEM és BERMOND (1998) 10^{-4} mol l⁻¹ EDTA-koncentráció mellett tapasztalták a jelenséget szennyezett talajok Cd, Pb, Zn és Cu extrakciós elemzése során. 10^{-3} mol l⁻¹ koncentráció mellett azonban a pH-függés már elhanyagolhatónak adódott.

Tipikusan a mezőgazdasági növények által potenciálisan felvehető elemtartalom meghatározására alkalmazott a Lakanen-Erviö extrahálószer (LAKANEN és ERVIÖ, 1971), amely Magyarországon is használatos (MSZ 20135:1999). Ugyanakkor nem pufferolt EDTA esetében is szoros összefüggés található, ami azonban elem- és egyúttal növény-specifikus (URE, 1996).

A DTPA általában a közel semleges és meszes talajok esetében a mezőgazdasági növények számára szükséges mikroelem-tartalom (Zn, Fe, Mn és Cu) meghatározására alkalmas elsősorban. Cd és Pb esetében nem mutatható ki szignifikáns korreláció a növénynek által felvett és az extrahált elemtartalom között (O'CONNOR, 1988).

NORVELL (1984) különböző kelátképző extrahálószer (DTPA, EDTA, EGTA²⁹, HEDTA és NTA³⁰) szelektivitását és hatékonyságát vizsgálta nehézfémekkel szennyezett talajok esetében. Eredményei igazolták a komplexképzők elemenként változó mértékű hatékonyságát.

HAQ és mtsai (1980) adott fajok nehézfémfelvétele és különböző extrahálószer (EDTA, DTPA, NTA, ecetsav, ammónium-acetát, víz) által kivont nehézfémek között végeztek összefüggésvizsgálatot. A regresszióvizsgálatba a kémhatást is bevonva erősebb korrelációt mutattak ki.

A pH jelentősen befolyásolja a toxikus hatással összefüggésbe hozható elemaktivitást, ennek figyelembevételére alkalmas extrahálószer a nem pufferolt szervesetlen só oldatok. Szennyezett talajok vizsgálatára gyakran használt extrahálószer a 0,01 mol l⁻¹ CaCl₂-oldat, amely a növények által felvett, és fitotoxikus hatást okozó elemkoncentrációval jól korreláló eredményt nyújt (HOUBA et al., 1996). Különösen Cd

²⁹ etilén-glikol-tetraecetsav

³⁰ nitrilo-triecsav

és Zn esetében adódtak a kísérleti eredmények szignifikánsnak (NOVOZAMSKY et al., 1993).

Kísérleti eredmények alapján a pH csökkenésével a vizsgált növényekben a nehézfém-koncentráció nő, ugyanakkor a biomassza mennyisége csökken, ami így a szennyezett talajból kivont nehézfém-mennyiségre nézve nem eredményez jelentős változást (XIAN és SHOKOHIFARD, 1989).

Míg a talajok mikroelem-tartalmának – főként esszenciális elem tartalmának – meghatározására általában sikeresen alkalmazhatók az extrakciós eljárások, a környezetszennyezésből adódóan magas toxikus elem tartalmú talajok esetében az eredmények értékelése kiegészítő vizsgálatok mellett ajánlott (TAYLOR et al., 1992; URE, 1996).

A növények által potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére az extrakciós eljárások mellett a talajoldat közvetlen elemzése is alkalmazható. Bár a talaj aktuális víztartalmától függően időben folyamatosan változik az elemek koncentrációja, mégis közelebbi eredményt kapunk a gyökérzónában mérhető oldott elemtartalomra, mint pl.: ecetsavas, ammónium-acetátos vagy salétromsavas extrakciós vizsgálattal (THOMPSON és PROCTOR, 1983).

LOMBI és mtsai (2001) hiperakkumulátorok esetében radioaktív nyomjelzéssel vizsgálták a Cd és Zn felvételének kinetikáját és a transzlokációs sajátságokat.

2.6. Környezetállapot értékelés – modellezés, interpretáció

A nehézfémek a talajban összetett kémiai és biológiai folyamatokban (redoxi reakciók, csapadékképződési reakciók, halmazállapot-változás, szorpciós folyamatok, komplexképződés, stb.) vesznek részt. Az elemek transzportfolyamatait alapvetően meghatározó tényező a retenció, amely a talajtani sajátságoktól (textúra, térfogattömeg, kémhatás, szervesanyag- és agyagásvány-tartalom, stb.) függ. Így a mobilitás – és ezen keresztül a környezeti kockázat – a retenciót és az utánpótlást meghatározó tényezők együttes figyelembevételével becsülhető. A retenció időtől függő, így kinetikai leírása is fontos a transzportmodellezés részeként (SELIM és AMACHER, 1996).

A multikomponenses modellek közül példaként említhető a FIESTA (JENNINGS et al., 1982), a CHEMTRAN (MILLER és BENSON, 1983) és a TRANQL (CEDERBERG et al., 1985), amelyek figyelembe veszik az ioncsere-, komplexképződési, oldódási-csapadékképződési és kompetitív adszorpciós folyamatokat is. E modellek hiányossága,

hogy alapvetően beállt kémiai egyensúlyokat feltételeznek. A nehézfémek transzportfolyamataival talajban részletesen SELIM és AMACHER foglalkozik (1996).

A bányászati eredetű nehézfémek speciációjának és transzportjának modellezési lehetőségeit, azaz az átalakulási folyamatokat, így a szulfidok oxidatív mállását, a mobilitás változását, illetve a felszíni és felszín alatti vizekben jellemző migrációs sajátosságokat BROWN és HOSSEINIPOUR (1991) foglalta össze.

Az advektív nehézfémtranszport modellezését a PRZM (CARSEL et al., 1984), a GCTTRAN és a NPSOUT (BROWN, 1989), míg a fémoxidok és szulfidok oldódási viszonyainak modellezését például a MINTEQA2 (BROWN és ALLISON, 1987) teszi lehetővé.

A PRZM programot a szennyezőanyagok gyökérszónában és gyökérszóna alatti térben lejátszódó transzportjának modellezésére fejlesztették. A NPSOUT program a gyökérszónából – felső talajrétegből – a felszíni vízbe történő szennyezőanyag transzport becslését teszi lehetővé. A GCTTRAN a felszín alatti vizekben kolloid részecskék közreműködésével zajló szennyezőanyag transzport modellezésére alkalmas. A MINTEQA2 termodinamikai állandók és sztöchiometrikus egyenletek segítségével, Newton-Raphson iterációval becsli az elemek vizes oldatban jellemző kémiai formáit és koncentrációit, figyelembe veszi a csapadékképződést, a komplexképződést és az adszorpciós folyamatokat is.

A felszíni vizekben a nehézfémtranszport szimulációjára a WASP4/TOXI4 (AMBROSE et al., 1987) alkalmazható. A hidraulikai paraméterek a RIVMODE (HOSSEINIPOUR, 1989) hidrodinamikai és üledék transzport modell segítségével adhatók meg. Az integrált modellrendszer a szennyezőanyagok vízgyűjtőkben történő mozgásának és viselkedésének becslésére alkalmas.

A fentiek mellett gyakran alkalmazott geokémiai modellező programok, amelyek a nehézfémek speciációjának vizsgálatára, illetve modellezésére alkalmasak, például a WATEQ4F (BALL és NORDSTROM, 1992), a GEOCHEM (SPOSITO és BINGHAM, 1981; MATTIGOD és ZACHARA, 1996), a PHREEQC (PARKHURST et al., 1990), a SOILCHEM (SPOSITO és COVES, 1988), a WHAM (TIPPING, 1994), valamint az ECOSAT (KEIZER és VAN RIEMSDIJK, 1994).

Az elemek talajoldatbeli speciációjának becsléséhez szükséges információk SPOSITO (1988) szerint (1) adott pH mellett mért teljes elem- és ligandumkoncentrációk; (2) a fémek lehetséges komplexeinek, valamint a H^+ ligandumokkal képezett vegyületeinek

stabilitási állandói; (3) a tömeghatás-egyenletek minden lehetséges kémiai forma figyelembevételével.

LOFTS és TIPPING (1999) a WHAM és a SCAMP modellek összekapcsolásával végeztek szimulációs vizsgálatokat a nehézfémek oldat és szilárd fázisok közötti megoszlására.

A környezeti elemekben jellemző aktuális paraméterek megjelenítésére, valamint a változások követésére hatékony eszközként adódnak a térinformatikai rendszerek, amelyek komplexen és szisztematikusan kezelik a térbeli változókhoz rendelhető adathalmazt. A térinformatika szennyezett területek feltárása kapcsán is hatékonyan alkalmazható, átfogó döntés-támogatási rendszerként információt szolgáltat a szennyezett terület mintavételezési stratégiájának kidolgozásához, a szennyezőanyagok koncentrációja térbeli eloszlásának geostatistikai módszerrel történő becsléséhez, a kármentesítési eljárás tervezéséhez, valamint a monitoringhoz (TAMÁS, 1998).

A térinformatikai eszközökkel történő geokémiai elemzések az elemek, illetve különböző kémiai formák térbeli megoszlásának vizsgálatára, valamint geokémiai folyamatok modellezésére irányulnak. A geokémiai térképezéssel kapcsolatos ismereteket többek között FORTESCUE (1992), valamint JORDÁN és SZÜCS (2001) foglalta össze.

2.7. Biológiai kármentesítés – bányameddők fitoremediációja

A bányameddők növényzettel való remedációja az erózióval, lemosódással³¹ és beszivárgással történő szennyezőanyag terjedés csökkentésének egy hatékony módja, amelynek további előnye, hogy megvalósul a tájba illesztés, alacsony költségigényű, környezetkímélő beavatkozás és a növényzet a rizoszférában felveheti és akkumulálhatja a potenciálisan toxikus elemeket, illetve a mikrobiális környezet stimulálásával hozzájárulhat a szennyezőanyagok immobilizálásához (PALMER, 1992; ZHU et al., 1999).

Az erózió elleni védelem a növényzettel való betelepítést követően megvalósul, a beszivárgással történő szennyezőanyag-terjedés azonban csak az éghajlattól függő mértékben csökkenthető, az evapotranszpirációval atmoszférába visszajutó csapadékhányad BRADSHAW és JOHNSON (1992) szerint trópusi éghajlaton kevesebb, mint 25%, míg száraz éghajlaton 75%-ot meghaladó is lehet.

³¹ *run off*

A kutatási, valamint az alkalmazási eredmények alapján általában a fitoremediációs technológia ígéretes mentesítési megoldásnak tekinthető számos szennyezőanyag és terület esetében (SCHNOOR és DEE, 1997; PRASAD és FREITAS, 1999; LAKATOS et al., 2003), azonban vannak behatároló tényezők. A limitáló tényezők és az előnyök legtöbb esetben közvetlen következményei a kezelési eljárások biológiai vonatkozásainak. Az eljárások csak olyan területen alkalmazhatók, ahol a növényzet életfeltételei adottak. Eszerint a szennyezőanyagok koncentrációja nem haladhatja meg a növények számára toxikus határértéket, másrészt a technológia csak akkor eredményes, ha a növények gyökérzónája egybeesik a szennyezés helyével (CHAPPELL, 1998). A fitoremediációs technológiák típusait a 23. táblázat foglalja össze.

23. táblázat: A fitoremediációs technológiák alkalmazási területei (CHAPPELL, 1998)

<i>kezelési eljárás</i>	<i>mechanizmus</i>	<i>közeg</i>
rizofiltráció	fémfelvétel a növények gyökerein át	felszíni vizek és nyomással átvezetett vizek
fitotranszformáció	szerves anyagok felvétele és degradációja növényekkel	felszíni és felszín alatti vizek
növényekkel elősegített bioremediáció	rizoszférában lejátszódó mikrobiológiai degradáció	talaj, rizoszférában lévő felszín alatti vizek
fitoextrakció	fémek felvétele és felhalmozása közvetlen felvétellel a növényekbe és a növények időnkénti eltávolítása	talaj
fitostabilizáció	gyökérnedvek hatására végbemenő csapadék-képződés a fémek hozzáférhetőségének csökkenését eredményezve	talaj, felszín alatti vizek, bányameddő
fitovolatilizáció	a növények evapotranszspirációja révén felvétel után a szelén, a higany és az illékony szerves vegyületek eltávoznak a növényekből	talaj, felszín alatti vizek
szerves vegyületek eltávolítása levegőből	a levelek felveszik az illékony szerves vegyületeket	levegő
növénytakaróval való fedés	a növények által történő evapotranszspiráció a csapadékvíz szennyezőanyagokra gyakorolt kimosó hatását csökkenti	talaj

A növények alkalmazásán alapuló eljárások minimális fenntartást igényelnek a telepítést követően, azonban nem mindig nyújtják a leghatékonyabb megoldást a szennyezés kezelésére. A fitoremediáció behatároltságát alapvetően meghatározza a szennyezőanyag növény, illetve annak gyökérrendszere számára való hozzáférhetősége. Ha a szennyezőanyag a talaj mélyebb rétegeiben van, a gyökérzet nem fér hozzá. Ha a szennyezőanyag erősen kötött a talaj szerves komponenseihez, a növények, illetve a rizoszférában lévő mikroorganizmusok számára szintén nem hozzáférhető. Másrészt, ha a

szennyezőanyag nagymértékben vízdoldható, felvétel nélkül keresztül haladhat a gyökérzónán (CHAPPELL, 1998).

A bányameddőknél növényekkel való betelepítése a magas sótartalomnak, a nehézfémek toxikus hatásának, az elégtelen tápanyag-, és a szélsőséges vízgazdálkodásnak tulajdoníthatóan nehézkes (JOHNSON et al., 1977; VANGRONSVELD et al., 1994; 1996). A fitoremediáció csak kis mértékben szennyezett talajok kármentesítésére alkalmazható hatékonyan, ahol a szennyezőanyagok fitotoxikus hatása nem érvényesül (ERNST, 1996). Hosszú távon, elsősorban tájba illesztési céllal végzett beavatkozás esetén a kis tápanyagigényű és nehézfém-tűrő fajok alkalmazhatók sikerrel (JOHNSON et al., 1977).

A nehézfémek fitotoxikus hatása a szervesanyag-tartalom növekedésével csökken (BECH et al., 1997). A PICCOLO (1989) a humuszanyagok Cu, Pb, Cd, Zn és Ni növények által potenciálisan felvehető hányadára gyakorolt csökkentő hatását állapította meg.

A talajréteggel történő borítás megfelelő élőhelyet biztosít a növényzet számára, amely így kifejtheti vízvisszatartó és talajmegkötő szerepe révén kedvező hatásait, emellett lassítja a szulfidok levegő jelenlétében lejátszódó savképződéssel járó oxidációját (BORGEGARD és RYDIN, 1989; CARLSSON, 2000). Utóbbi szerepe azonban nem egyértelmű, mivel a mikrobiológiai oxidációhoz hozzájárulva épp ellenkező hatást is kifejthet (ZHU et al., 1999).

A növényzet és talaj fedőréteg alkalmazásának, valamint az altalaj jelenlétének Zn- és Pb-tartalmú bányameddőkben nehézfémek kimosódására gyakorolt hatását ZHU és mtsai (1999) vizsgálták. A talajoszplos kísérleti eredmények alapján a növényzet vízvisszatartó szerepe révén az ólomkimosódás mértékét csökkenti, szoros korreláció mutatható ki a kimosódott Pb-koncentráció és a talajoszploson áthaladt vízmennyiség között.

Az PbS mállását követően az Pb rosszul oldódó csapadékokat képez, illetve kolloidfelületeken adszorbeálódik, így kimosódását elsősorban e kolloidok talajvízzel való transzportja határozza meg.

Ezzel szemben a növényzet hatására a Zn és Cd kimosódásának mértéke nő, ami annak következménye, hogy a gyökérzet környezetében a szerves savak és más komplexképző vegyületek növelhetik a vízben oldott nehézfém-koncentrációt (WENZEL et al., 2003), emellett a gyökérzet mentén a vertikális talajvízáramlással szintén nőhet a

szennyezőanyag-bemosódás. Az általaj pufferkapacitásának megfelelően nehézfém-visszatartó szerepet is betölt (ZHU et al., 1999).

A kelátképzők mesterségesen történő biztosítása a növényélettani szempontból optimális toxikus elem koncentráció biztosításához, illetve a minél nagyobb arányú akkumulációhoz a magas elemtartalmú szennyezett területeken, ahol azonban alacsony a felvehető elemhányad, egy alternatív fitoremediációs technológia (EBBS és KOCHIAN, 1998; KAYSER et al., 2000). Az eljárás azonban jelentős kockázatot képvisel éppen a toxikus elemek vízben oldott hányadának megnövelésével és így a felszín alatti vizek veszélyeztetésével (ROMKENS et al., 2002).

KAYSER (2000) például az elemi kén hatását vizsgálta a nehézfémek oldhatóságára, valamint értékelte a fitoremediáció során való alkalmazhatóságát. Eredményei alapján a pH nagymértékben csökkenthető kén hozzáadásával talajban, ami elsősorban a Zn és Cd nagyfokú talajoldatba kerüléséhez vezet, ezáltal növelve a növények által felvehető elemhányadot.

A fitoremediáció során alkalmazott talaj fedőréteg vastagságának nehézfémforgalomra és növényzetre gyakorolt hatását vizsgálta BORGEGARD és RYDIN (1989). Megfigyeléseik szerint a fedőréteg vastagságának csökkenésével a hajszálgökök biomassza térfogategységre vonatkoztatott mennyisége nő, a meddő anyagába azonban számos esetben behatol a gyökérzet, hozzájárulva a víz lefelé irányuló mozgásához.

A magas Zn-, Cd-, Pb- és Cu-tartalmú bányameddők növényekkel történő rekultivációja magas nehézfém-tűrő-képességű növények telepítésével megvalósítható. VANGRONSVELD és mtsai (1995) különböző fűfélékkel végeztek eredményes kísérletet, a növényborítás a szélerózió nagymértékű csökkenéséhez, és a nehézfém-kimosódás 85-90%-os csökkenéséhez vezetett.

A bányameddők fitoremediációjához egyéb adalékanyagok alkalmazási lehetőségeit is széleskörűen vizsgálták, így például a szennyvíziszapokat, a komposztokat vagy a papírgyártás melléktermékeit, amelyek a kémiai, fizikai és biológiai feltételek javításával hozzájárulhatnak a sikeres növényzettelepítéshez (PICHTEL et al., 1994).

LAN és mtsai (1998) a kommunális hulladék, a folyami üledék és az NPK műtrágyák Pb/Zn bányameddőn nevelt növényekre gyakorolt hatását vizsgálták tenyészedényes kísérletben. A szervesanyagok egyrészt növelik a felvehető nehézfémhányadot, másrészt csökkentik a toxikus hatást, mivel a nehézfémek komplex vegyületek formájában oldatba kerülnek, azonban toxicitásuk kisebb, mint a szabad ionoké. A műtrágyák hatása nem volt kimutatható, ami abból adódhat, hogy a nehézfémek fitotoxikus hatásának

érvényesülése eredményeként a növények gyökérzetének adszorpciós kapacitása csökken, ami csökkent víz- és tápanyagfelvételt eredményez (BARCELO és POSCHENRIEDER, 1990; HETRICK et al., 1994).

A talajban élő mikroorganizmusok hozzájárulnak a kedvezőbb talajszerkezethez, mineralizáló tevékenységük eredményeként szerves formában biztosítják a tápanyagokat és növekedésserkentő anyagokat is termelnek (HETRICK et al., 1994). Jelenlétük azonban szerves savak termelése eredményeként a kémhatásviszonyok változtatása, valamint komplexképző ligandumok biztosítása révén a toxikus elemek oldhatóságának, mobilitásának és felvehetőségének növekedéséhez is vezet, valamint meghatározó szerepet tölthetnek be az ásványok mállásában is (KAMNEV és LELIE, 2000).

A magasabb rendű növények nehézfém-toleráló képességében szintén jelentős szerepe van a gyökérzóna mikrobiológiai környezetének – különösen a gyökérgombáknak (mikorrhiza) – amelyek a nehézfémek immobilizálásával visszaszorítják a hajtásrészbe történő transzlokációt (HETRICK et al., 1994; KHAN et al., 2000; McGRATH et al., 2001). Bányameddők esetében SIMON és mtsai (2002) laboratóriumi körülmények között igazolták, hogy a mikorrhizák szerepet játszanak a stabilizálásban, azonban SHETTY és mtsai (1994) szerint a bányameddők rekultivációját tekintve egyrészt a magas nehézfém-koncentráció miatt, másrészt az elégtelen víz- és tápanyag-gazdálkodási adottságok miatt a mikorrhizák alkalmazása nem feltétlenül vezet eredményes növényzettelépítéshez.

A US EPA (2000; 2001) által közzétett értékelés részletesen tárgyalja az egyes fitoremediációs technológiák előnyeit és hátrányait, megvalósíthatóságuk kereteit, valamint elemzi a már megvalósított, vagy folyamatban lévő alkalmazások eredményességét, emellett döntéshozatali módszert is javasol.

Európában alkalmazható fitoremediációs technológiák kidolgozására egy COST Program³² irányult, melynek keretében a szerves szennyezőanyagok mellett a toxikus fémekkel terhelt közegek kármentesítését célzóan hiperakkumulátor növények azonosítása, a felvétel, transzlokáció és akkumuláció mechanizmusainak feltárása, továbbá gének/enzimek adatbázisának összeállítása, a génsebészet alkalmazhatóságának értékelése, szennyezésspecifikus növények termesztése, és gyakorlati alkalmazások tesztelése történt.

³² *European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research; Action ref. No.: COST 272/98 (1998-2003)*

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1. A vizsgálati terület és környezeti állapota

Gyöngyösoroszi a Mátra-hegységben található, korábban az Pb-Zn bányászat jelentős központja volt. Geológiailag a Mátra-hegység a belső-kárpáti vulkáni övezethez tartozik, a miocén korban lezajló vulkáni tevékenység hozta létre. Az egymást követő földtani rétegek: horzsaköves riolittufa, szárazföldi és tengeri üledékréteg, agyagmárga-aleuritos összlet, átalakult bentonitosodott, glaukonitosodott piroxénandezit összlet, dácitos jellegű tufaréteg, bádeni agyag összlet, mátrai andezit összlet és üledékes fedő képződmények. Az andezit összlet átlagos kora $14,5 \pm 0,8$ millió év, ásványi összetétele plagioklász földpát és piroxén. Jellemző a káliumdúsulás, az erős hidrotermális kőzetbomlás, a teléres Pb-Zn-Cu ércesedés és a kovásodás (VADÁSZ, 1960).

Gyöngyösoroszi teléreinek ásványkiválási sorrendje: kvarc és kovasavak, pirit, galenit, szfalerit, kalkopirit, wurtzit, agyagásványok (pl.: kaolin), hematit, kalcit, manganokalcit, markazit, dolomit, barit, cölesztin, gipsz és antimonit.³³

A Mátra-hegység nyugati részén az ércbányászat a 18. század második felében kezdődött. A feljegyzések szerint a Gyöngyösoroszi ércbánya 1788-89-ben üzemben volt, ugyanakkor 1800 után bezárták és az 1850-es évekig nem üzemelt, majd az 50-es években végzett feltárásokat követően a bányák további 60 évig nem termeltek. 1926-tól újra indult a Károly-táró termelése, azonban 1931-44 között szintén szünetelt a bányászat. 1949-ben megalakult az Ércbányászati Nemzeti Vállalat, 1951-től épült ki az ércelőkészítő üzem, 1952-ben pedig létrehozták a Mátravidéki Ásványbánya Vállalatot. 1957-58-ban végezték az első ércutató mélyfúrást a Gyöngyösoroszi Vereskőn. 1959-ben az ércelőkészítő üzem meddőiszaphányóját a Toka-pataktól keletre eső Száraz-patak völgyébe telepítették. A kitermelt ércet helyben törték majd flotációs eljárással dúsították. A leválasztott szfalerit és galenit színport külföldön kohósíttatták. A technológiai folyamatba 1962-ben, az üzem rekonstrukciója és bővítése során a törés és a flotálás közé nehézsuszpenziós elődúsítást iktattak. A magas ólom-, rezes ólom-, cink- és pirit-tartalmú színpor leválasztása után visszamaradt meddőt csővezetéken továbbították a flotációs meddőhányóra. A zagyvezetékét a bánya bezárása során

³³ forrás: Érc- és Ásványbányászati Múzeum, Rudabánya

lebontották. Az 1970-es évek végére a bánya működése veszteségessé vált, ezért a bányát 1986-ban bezárták (ÓDOR et al., 1998; ELGOSCAR, 1998).

A bányászati tevékenység humán-egészségügyi vonatkozása Gyöngyösoroszin a Toka-patak áradásaival, a savas bányavíz keletkezésével, valamint a bányameddő jelenlétével kapcsolatos, melyre 1986 óta folyamatos figyelem irányul (3. ábra).



3. ábra: Vizsgált terület és környéke (légifelvétel, 2000; forrás: FÖMI ARCHIVUM)

Az érintett területen a művelt földekre – a Heves megyei KÖJÁL által 1986-ban először elemzett minták alapján – számos esetben az egészségre ártalmasnak ítélt nehézfém-koncentrációjú hordalék került, ami jelentős mennyiségben tartalmazott bizonyítottan flotációs meddőt. A KÖJÁL jogutódja, a Heves megyei ÁNTSZ 1991-ben a Toka-patak két oldalán elterülő telkek 60–60 m-es sávját veszélyeztetett területnek nyilvánította, azon zöldségfélék termesztését nem javasolta (ZÁRAY, 1991).

A meddőhányó hatásterületének környezetvédelmi vizsgálatát célzó talajvizsgálatok, az iszap- és vízvizsgálatok, valamint a termesztett növények vizsgálatának eredményei alapján ZÁRAY (1991) megállapítja, hogy a Toka-patak menti öntéses területek Pb, Zn, Cd és As-terhelése jelentős, az itt termesztett növényekben az Pb-, Zn- és Cd-felhalmozás

meghaladja a vonatkozó egészségügyi határértékeket, az iszapok és zagyok nehézfém-tartalma szintén magas, továbbá a rétegvíz is jelentős nehézfém-koncentrációval jellemezhető.

HORVÁTH és GRUIZ (1996) szintén vizsgálta a nehézfém – szennyezett közeg – növény kapcsolatrendszer helyszíni mintavételezéssel. A vizsgálatok célzottan élelmisznövényekre irányultak, eredményeik nem tértek el a ZÁRAY (1991) által megállapítottaktól.

A kvalitatív környezeti kockázatelemzés alapján HORVÁTH és GRUIZ (1996) szerint Gyöngyösoroszin a bánya a savas bányavíz-kibocsátás következtében, a Toka-patak mentén áradáskor lerakott, illetve víztározókban lévő üledék, valamint a bányameddő erózió útján és beszivárgással okoz környezeti és humán-egészségügyi kockázatot. A bányavíz kezelése mésztej adagolása mellett megoldott, így az érintett felszíni vizek nehézfém-koncentrációja alacsony, kémhatása közel semleges. Ugyanakkor a csapadékképződésen alapuló eljárás során folyamatosan nagy mennyiségben keletkező nehézfém-vegyületek gátrendszerrel történő tárolása további kockázati tényező. Az ipari és a mezőgazdasági víztározó üledékét, valamint a bányameddőt a szerzők „időzített kémiai bombának” ítélik, mivel magas a nehézfém-tartalma, és bár a kivált csapadékok, illetve primer és szekunder ásványok vízben való rossz oldhatósága és a specifikus adszorpció a vizes fázisban relatíve alacsony nehézfémterhelést okoz, a környezeti feltételek megváltozása (pl.: kémhatásváltozás) a nehézfémek mobilizálódását eredményezheti.

A flotációs meddő finomszemű homok, uralkodó elsődleges ásványai a kvarc és a földpátok, valamint a pirit. A pirit oxidációja felszíni körülmények között, ahol az ásványi anyag a levegő és a nedvesség hatásának állandóan kitett helyzetben van, várhatóan végbemegy. Végtermékekként limonit és jarosit keletkezik. ÓDOR és mtsai (1998) szerint a meddőhányó eróziós árkaiban a szürke flotátum az utolsó kihelyezés óta eltelt évtized alatt e folyamat eredményeként színeződött vörössárgára. A Szárazvölgyi flotációs meddőhányóból kifolyó csurgalékvíz nehézfém-koncentráció értékeit a 24. táblázat tartalmazza. A meddő kvalitatív ásványtani összetétele röntgendiffrakciós és termikus vizsgálat alapján: montmorillonit, illit, kaolinit, klorit, kvarc, káliföldpát, plagioklász, pirit, sziderit, dolomit, magnéziumos kalcit, jarosit, gipsz, amorf piroxén (TAKI, 1991; HORVÁTH és FÜGEDI, 1994).

24. táblázat: Fontosabb fémek koncentrációi (mg/l) a Szárazvölgyi flotációs meddőhányóból kifolyó csurgalékvízben (HORVÁTH és FÜGEDI, 1994)

<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>pH</i>
490	3,47	1,03	3,16	7,66

A Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium által elindított állami felelősségi körbe tartozó területek kármentesítési programja keretében került sor az Országos Érc- és Ásványbányák Gyöngyösorosi Ércelőkészítőjének környezeti állapotfelmérésére. A környezeti állapotfelmérés során felmérték a földtani, hidrogeológiai adottságokat, ami alapján lehetővé vált egy előzetes környezeti és humán-egészségügyi kockázatelemzés, amely szerint a területen a beavatkozás indokolt, mivel a Toka-patak vízgyűjtő területe az ércfeldolgozó területére esik, a patak pedig mezőgazdasági vízgyűjtőt táplál, amelynek vizét öntözésre használják. Az innen elfolyó víz a Rédei víztározóba kerül, ahol közvetlen az ivóvízfelhasználás. A területen részlegesen monitoring rendszer is kiépítésre került (ELGOSCAR, 1998).

A bányameddő rekultivációjára, ami elsősorban a tájbaillesztést, valamint az erózióvédelmet célozta, talajréteggel történő borítás és növényzet telepítése történt a bánya bezárását követően, azonban a beavatkozás eredményessége nem volt fenntartható. Kidolgoztak azonban egy a területre specifikusan alkalmazható, fenntartható fitoremediációs technológiát is (ENVIROKOMPLEX, 2003).

A fitoremediáció alkalmazhatóságát a bányameddő természetes vegetációjának vizsgálatán keresztül GALICZ és mtsai (2002) elemezték. A vizsgálatok kiterjedtek a növényzet faji összetételére és akkumulációs sajátságaira, valamint a közeg – növényi elemfelvétel és transzlokáció összefüggéseinek feltárására.

A Gyöngyösoroszin talált bányászati eredetű nehézfémzennyeződés teszt növényekben jellemző akkumulációs és transzlokációs sajátságait meszezés és komposzt, tőzeg, foszfát, illetve zeolit alkalmazásának hatására, továbbá a mikorrhizák hatását laboratóriumi körülmények között SIMON (2002) vizsgálta.

A nehézfémek speciációanalízisére és a különböző kémiai környezetbeli migrációs sajátságaira irányuló általunk végzett vizsgálatok, továbbá a nehézfém – vegetáció kapcsolatrendszer értékelése az Ércelőkészítő területén jellemző meddőanyagok elemzésével történt, míg a növényzet erózióvédelemben potenciálisan betöltött szerepét, valamint a két- és háromfázisú rendszerek nehézfémek geokémiai formáira, mobilitására és biológiai felvehetőségére gyakorolt hatását a Szárazvölgyi-tározó területén végeztük³⁴.

³⁴ Debreceni Egyetem, Agrártudományi Centrum, Víz- és Környezetgazdálkodási Tanszék

Az általunk kidolgozott komplex vizsgálatssorozat jól egyezik a XENIDIS és mtsai (2003) által közölt egymásra épülő vizsgálatokkal, amelyek a szerzők szerint a bányameddők környezeti kockázatának megítélésékor alapvetőek. Eszerint a kvantitatív értékelés részét a mintavételezés, a teljes elemtartalomra irányuló kémiai elemzés, az ásványtani elemzés, a geotechnikai vizsgálatok (pl.: eróziós és szivárgási sajátságok), a kimosódási és extrakciós vizsgálatok (pl.: savas oxidatív mállás, migrációs tulajdonságok, biológiai felvehetőség), valamint terepi adatok (pl.: növények elemfelvétele) elemzése képezi.

3.2. Mintavételi stratégia

A GPS³⁵ technikával egybekötött mintavételi módszer alapkoncepciója, hogy a terepi adatgyűjtéssel a GPS által biztosított geometriai adatok és az egyéb adatnyerő rendszerek által szolgáltatott tulajdonságok – attributív információk – egymáshoz rendelhetők és térinformatikai módszerekkel³⁶ elemezhetők.

Az általunk használt helymeghatározó rendszerhez a valós idejű ill. differenciális utófeldolgozáshoz szükséges GPS referenciaállomás³⁷ is tartozik, amely a terepen végzett méréssel egy időben gyűjti ill. sugározza ki a korrekciós adatokat. Az alkalmazott GPS rendszer által használt ellipszoid az GRS-80, a referencia rendszer³⁸ a WGS-84 volt. Az EOV koordinátarendszer³⁹ és a WGS-84 koordinátarendszer közötti átszámítást utófeldolgozással végeztük.

A mintavételi helyek kiválasztásánál az előzetesen Gyöngyösoroszin elvégzett kutatásokat (ZÁRAY, 1991; HORVÁTH és FÜGEDI, 1994; HORVÁTH és GRUIZ, 1996; ÓDOR et al., 1998; ELGOSCAR, 1998) vettük figyelembe.

Az Országos Érc- és Ásványbányák Gyöngyösoroszi Ércelőkészítője környezetében található bányameddővel és bányászati technológiai hulladékokkal terhelt területen három jellemző anyagtypus különíthető el: az Ércelőkészítő területén nagyrészt található technológiai hulladék (**I.**), a mátraszentimrei bányameddő (**II.**), valamint a Toka-patak mentén lehatárolt meddőanyag (**III.**) (4. ábra) (ELGOSCAR, 1998; KOVÁCS és TAMÁS, 2001a).

A Országos Érc- és Ásványbányák Gyöngyösoroszi Ércelőkészítőjének területén végzett szennyezettség-felmérés és lehatárolás során (KOVÁCS és TAMÁS, 2001c; TAMÁS és

³⁵ *Global Positioning System – Műholdas Helymeghatározó Rendszer*

³⁶ *Geological Information System – térinformatikai rendszer*

³⁷ *Pathfinder Community Base Station*

³⁸ *World Geodetic System, 1984*

³⁹ *Egységes Országos Vetületi Koordinátarendszer*

KOVÁCS, 2002a, 2002b) a klasszikus átlag mintavételezés helyett BURROUGH és McDONNELL (1998) szerint GPS alapú rácshálóban randomizált mintasűrűséget határoztunk meg. A 25 mintavételi pont közül azok környezetében történt sűrített mintavétel, ahol a vonatkozó határértékek felett mérhető a nehézfém-koncentráció (25. táblázat).

25. táblázat: 10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM rendelet szerinti koncentráció-határértékek földtani közegben, mg kg⁻¹

<i>elem</i>	<i>A</i> ⁴⁰	<i>B</i> ⁴¹	<i>C</i> ₁ ⁴²	<i>C</i> ₂ ³⁹	<i>C</i> ₃ ³⁹
Cu	30	75	200	300	400
Zn	100	200	500	1000	2000
Cd	0,5	1	2	5	10
Pb	25	100	150	500	600

Az **I.** mintavételi hely esetében a terepi viszonyokhoz igazítva, a szintvonalaknak megfelelően, a **II.** mintavételi helyen a meddő lerakási helyének megfelelően, míg a **III.** mintavételi helyen a felszíni vízfolyás nyomvonalának megfelelően történt a mintavételezés randomizált módon 0-0,3 m mélységben. A mintavételi pontok kijelöléséhez a SURFER és ArcView program állt rendelkezésünkre. A minták teljes elemtartalma, Lakenen-Erviö kivonatának elemkoncentrációja, valamint kémhatása közti összefüggéseket az **I.** (20 mintavételi pont), **II.** (15 mintavételi pont) és **III.** (15 mintavételi pont) statisztikai elemzés alapján lehatárolt területek mintái esetében vizsgáltuk (4. ábra).

Az extrakciós (egylépéses, szekvens, lépcsős savas, lúgos és komplexképzővel végzett, valamint frakcionált forróvízes) és talajoszlopos vizsgálatokat 3 reprezentatív minta (**I.**→**A**; **II.**→**B**; **III.**→**C**) esetében végeztük el, amelyek kiválasztása statisztikai elemzés alapján történt az összes nehézfém-tartalomhoz rendelhető mediánnak megfelelően.

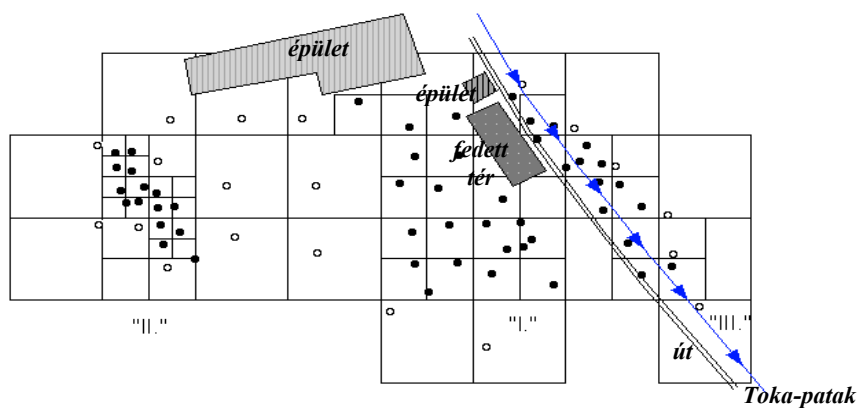
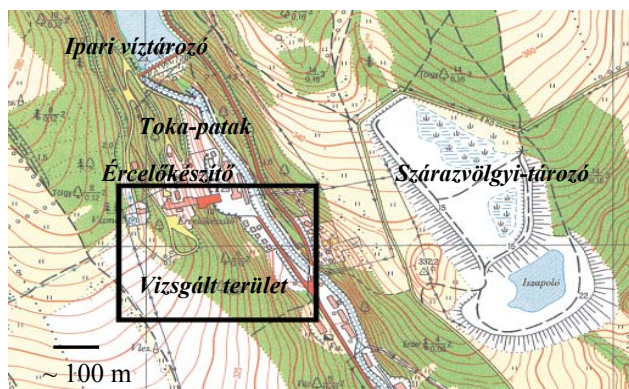
A Gyöngyösorszin folyt bányászati tevékenység során keletkezett bányameddőt az Ércelőkészítő területén kívül a Szárazvölgyi-tározóban rakták le. E közel 2,1 ha alapterületet érintő, hozzávetőleg 3 Mt magas nehézfém-tartalmú bányameddő környezeti kockázat szempontjából jelentős (HORVÁTH és FÜGEDI, 1994; HORVÁTH és GRUIZ, 1996; ÓDOR et al., 1998). Az erózió okozta potenciális környezetterhelésre vonatkozó vizsgálatokat, valamint a vízhatás geokémiai és nehézfém-migrációra, illetve potenciális biológiai felvehetőségére gyakorolt hatásainak vizsgálatát e mintaterületen végeztük el.

⁴⁰ A: elméleti háttérérték

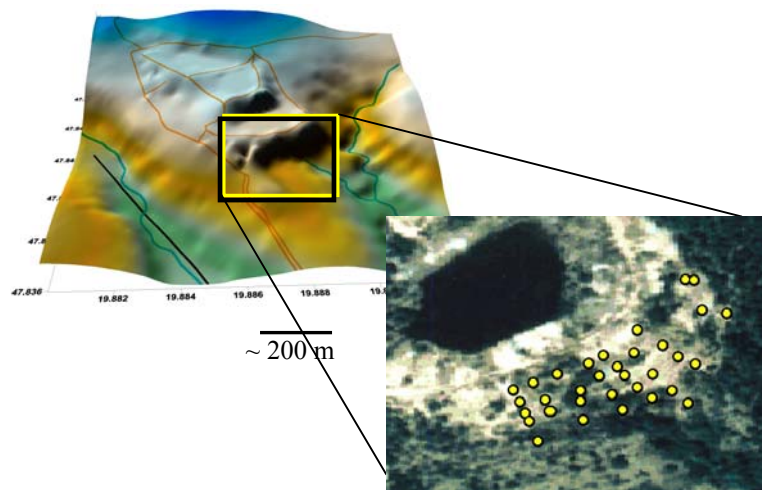
⁴¹ B: szennyezettségi határérték

⁴² C_i: intézkedési szennyezettségi határérték, i=1: fokozottan érzékeny; 2: érzékeny; 3: kevésbé érzékeny terület

Az erózióbecslés alapját egy domborzati modell képezte, amely alapján kiválasztottuk a Szárazvölgyi-tározó vizsgált lejtőjét, valamint 30, a lejtőnek megfelelően szisztematikusan vett mintát (5. ábra).

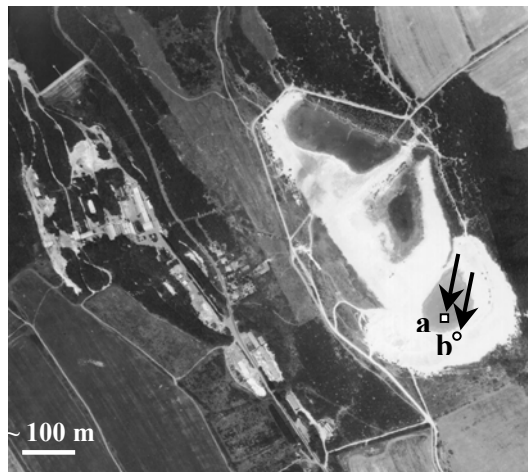


4. ábra: Vizsgált bányameddővel terhelt területek, Ércelőkészítő és környezete (○: határérték alatti nehézfém-koncentrációval jellemzett mintavételi pont; ●: határérték feletti nehézfém-koncentrációval jellemzett mintavételi pont)



5. ábra: Mintavételi pontok erózióvizsgálathoz, Szárazvölgyi-tározó

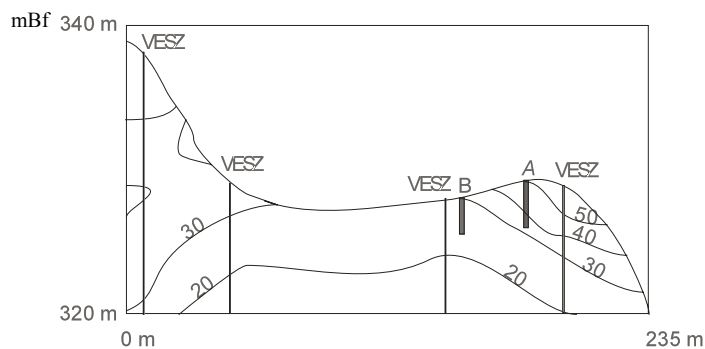
A vízhatás vizsgálatához a mintavételi helyeket légi felvételek (1987; 2000) alapján (6-7. *ábra*) jelöltük ki, a nedvességi állapot értékelésére vertikális elektromos szelvényezési (VESZ) adatok (8. *ábra*) álltak rendelkezésünkre. A mintákat 0-240 cm (*a*), illetve 0-290 cm (*b*) között 12-12 mélységből vettük. Az elemzés SEM/EDX, XRD vizsgálatokkal, valamint DTPA és vizes kivonatok elemtartalmának meghatározása alapján történt.



6. *ábra*: Mintavételi helyek vízhatás vizsgálatára (1987-es légifelvétel; forrás: FÖMI ARCHÍVUM)



7. *ábra*: Mintavételi helyek vízhatás vizsgálatára (2000-es légifelvétel; forrás: FÖMI ARCHÍVUM)



8. *ábra*: Vertikális elektromos szelvény, Szárazvölgyi-tározó – fajlagos ellenállás (Ωm) (forrás: ELGOSCAR 2000 Kft., 2003)

A felszíni vízborítás hatását légi felvételek légifelvételek alapján feltételeztük, a bányameddő tavainak kiterjedése az 1987-ben és 2000-ben készült légi felvételek alapján számottevően nem változott. A beszivárgás mértéke az eliszapolódás miatt kicsi, az éves csapadékmennyiség átlagosan 700 mm, ugyanakkor az időszakos felszíni kiszáradás sem zárható ki.⁴³

A VESZ adatok alapján szintén feltételezhető, hogy az *a* mintavételi hely csak az aktuális csapadékviszonyoknak megfelelően változó vízhatás alatt áll, és a közeg háromfázisú, itt a fajlagos ellenállás értékek magasak (40-50 Ω m), míg a *b* mintavételi hely felszíni vízborítás hatása alatt áll (20-30 Ω m).

Vegetációtérképezésre, illetve a növényzet – nehézfém-tartalmú közeg kapcsolatrendszer vizsgálatára csak a *III.* terület volt alkalmas, mivel növényborítás csak itt található. A térbeli vizsgálatot szabályos rácsháló figyelembevételével végeztük 2001. szeptemberében, 2002. szeptemberében, továbbá 2003. szeptemberében 5 m x 16 m területen 50 cm x 50 cm rácsléhszállal.

Az egyes fajok előfordulása, az összes nehézfém-koncentráció, valamint a kémhatás közötti összefüggés-vizsgálatot térbeli mintázat elemzése alapján térinformatikai eszközökkel, Idrisi 32 programmal végeztük. Az összefüggések matematikai leírásának célja a fitoremediációs technológiák kidolgozása részeként a növényborítottság lehetőségének számszerűsítése adott nehézfém-koncentráció és kémhatásviszonyok mellett.

A növényzet – nehézfém-tartalmú közeg kapcsolatrendszer akkumulációs sajátosságokra vonatkozó vizsgálatát a Toka-patak menti mintavételi helyen (*III.*) leggyakrabban előforduló hamvas szeder (*Rubus caesius*), terjőke kígyószisz (*Echium vulgare*), egynyári perje (*Poa annua*), lándzsás útifű (*Plantago lanceolata*) és mezei tixsem (*Anagallis arvensis*) fajokra nézve végeztük, a randomizált mintavétel 2001. szeptemberében történt. A nehézfém-tartalmat a fenti fajok 5-5 egyedének esetében mértük ICP-OES módszerrel roncsolatból. A minták gyökér- és hajtásrészét elválasztottuk, majd <1 mm szemcseméretűre daráltuk és 105 °C-on 24 órán át szárítottuk.

A növényzet elemtartalmának vizsgálatakor különös figyelemmel kezeltük a minta-előkészítést, mivel a meddőszemcséktől való megfelelő hatékonyságú tisztítás elengedhetetlen, a gondatlan előkészítés nagyságrendi hibát okozhat az eredményekre

⁴³ Országos Meteorológiai Szolgálat

nézve. Ennek tükrében a roncsolást a gyökérzet és hajtásrész gondos, többszöri mosása és vizuális úton történő ellenőrzése előzte meg.

A mintavétel kivitelezése Eijkelkamp fűrókészlettel történt, a meddőmintákat műanyag tasakokban felcímkézve szállítottuk. Az analitikai vizsgálatokat megelőzően a meddőmintákat 40 °C-on légszárazra szárítottuk, majd átlagosan 0,2 mm szemcseátmérőjűre őröltük.

3.3. Extrakciós vizsgálatok – elemtartalom-meghatározás

3.3.1. Összes oldható elem koncentrációjának meghatározása

Az összes oldható elem koncentrációjának meghatározása az MSZ 21470-50 szabvány szerint történt. A törzsoldatok készítéséhez Merck és BDH gyártmányú standard oldatokat, valamint REANAL gyártmányú szilárd vegyszereket alkalmaztunk. Az oldatok előkészítéséhez MILLI-RO 5 PLUS és MILLI-Q RG berendezésekből nyert 0,05 µS vezetőképességű, gyakorlatilag baktérium- és sómentes vizet használtunk fel.

A vizsgált bányameddő minták, valamint növényminták összes elemtartalmának meghatározása HNO₃ – H₂O₂ nedves roncsolású minta-előkészítési módszerrel történt LABOR MIM OE-718/A típusú elektromos blokkroncsolóval. A roncsolás megfelelően előkészített (szárítás, darálás) 1 g mintából történt, az előroncsolás 5 cm³ tömény HNO₃-val 60 °C hőmérsékleten 30 perc időtartamig tartott, a főroncsolás 120 °C-on 270 percig miután 5 cm³ 30 %-os H₂O₂ került adagolásra. Hűlés után desztillált vízzel 50 cm³-re való kiegészítés, majd MN640W szűrőpapírral szűrés történt.

3.3.2. Lakanen-Erviö kivonat elemkoncentrációjának meghatározása

A Lakanen-Erviö kivonat elemkoncentrációjának meghatározása az MSZ 20135:1999 szabvány szerint történt. A kivonat a híg pufferoldatban (0,5 mol/dm³ ammónium-acetát, 0,5 mol/dm³ ecetsav, 0,02 mol/dm³ etilén-diamin-tetraecetsav) oldható toxikus elemek mennyiségének meghatározására alkalmas.

Az extraháló oldat pH-ja 4,65±0,03, amely ecetsavoldattal vagy ammónium-hidroxid-oldattal került beállításra. A talajkivonat 1 óráig tartó rázatással történt 5,0 g mintából 50 cm³ kivonóoldattal. A talajszuszpenzió szűrését követően került sor az elemtartalom meghatározására.

3.3.3. DTPA kivonat elemkoncentrációjának meghatározása

A DTPA extrakciót QUEVAUVILLER (1998) szerint 100 g légszáraz bányameddőből és 200 cm³ 0,005 M DTPA extrahálószerrel (1,967 g dietilén-triamin-pentaecetsav, 14,92 g trietanol-amin, 1,47 g kalcium-klorid, pH 7,3±0,5 sósavval beállítva, 1000 cm³ desztillált vízzel készített oldatban) végeztük 2 órán át történő rázatással szobahőmérsékleten. Szűrést követően a kivonatok elemzését induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel végeztük. A DTPA kivonatos elemzés szintén a bányameddő potenciálisan biológiailag hozzáférhető nehézfémhányadának (Pb, Zn, Cu, Cd, As és Fe) meghatározására irányult.

3.3.4. Vizes kivonat elemkoncentrációjának meghatározása

A vizes kivonatos elemzést QUEVAUVILLER (1998) szerint végeztük, ami a bányameddő mobilis elemtartalmának meghatározására irányult. A vizes extrakciót 100 g légszáraz bányameddőből és 200 cm³ desztillált vízzel végeztük 4 órán át történő rázatással szobahőmérsékleten. Az elemzés szűrést követően történt.

3.3.5. Szekvens extrakció

A szekvens talajextrakciót GYŐRI et al. (1996) szerint különböző erősségű kivonószerekkel történő egymást követő kivonat készítésével és elemzésével végeztük. Az eljárás a következő lépésekben történt: 3 g légszáraz 2 mm-re darált mintához 30 ml 0,1 M CaCl₂ oldat került adagolásra. 16 órán át való rázatást, majd 20 perces centrifugálást (30000 G) követően az extraktum elválasztásra majd elemzésre került; Az előző lépésben elválasztott szilárd maradékhoz 30 ml 0,5 M NaOH oldat került hozzáadásra, majd 20 perces centrifugálást követően (30000 G), 20 ml királyvíz. Ezt követően az extraktum elválasztásra majd elemzésre került; Az előző lépésben elválasztott szilárd maradékhoz 30ml 0,05 M EDTA került hozzáadásra, majd 1 órás centrifugálást (30000 G) követően az extraktum elválasztásra és elemzésre került; A maradék szilárd anyaghoz 80 °C-on való szárítás után 5 ml királyvizet került adagolásra, a szuszpenzió ezt követően 2 órán át 25 °C-on, 3 órán át 60 °C-on, 1 órán át 105°C-on és 2 órán át 125 °C-on állt. Hűtés után, majd 5 ml 20% sósav adagolását követően 30 percig 80 °C-on állt, majd desztillált vízzel 20 ml-re kiegészítésre került, végül szűrésre Filtrak 392-vel majd elemzésre.

3.3.6. Forróvizes frakcionált extrakció

A forróvizes frakcionált extrakció a FÜLEKY és CZINKOTA (1993) által kidolgozott kávéfőző berendezésen alapuló forróvizes talajextrakciós módszerrel történt. Talajminták esetében a forróvizes módszer eredményei szignifikáns korrelációban vannak a növényfelvétellel és a hagyományos talajvizsgálati módszerekkel nyerhető eredményekkel.

A cserélhető mintatartót 30 g meddőanyag és 10 g kvarchomok keverékével töltöttük fel. A mintán 102-105 °C-ra hevített vizet átvezetve 120-150 kPa nyomással a keletkező kivonat 100 cm³-es részletekben lett felfogva, elemzésre 10 frakció került.

3.3.7. Kimosódási vizsgálatok vízzel dinamikus rendszerben

A talajoszlopos kísérletek alapján megbecsülhetők a vizsgált bányameddőkben a nehézfémek migrációs, kimosódási sajátosságai. A kísérleteket módszertani szempontból ESNAOLA és MILLÁN (1998) szerint végeztük.

A vizsgálatok során 50 g *A*, *B* és *C* meddőanyagot tartalmazó oszlopokon (rétegvastagság 25 cm) egyenletes, lassú áramlási sebesség mellett (50 ml nap⁻¹) vizet vezettünk át, ami a tartózkodási idő biztosításával feltételezte az egyensúlyt közelítő állapotot – kétfázisú rendszerben – a deszorpció, valamint az oldódási folyamatok tekintetében. Az adott időközönként vett oldatok elemtartalmát vizsgálva megállapítható az a nehézfém-koncentráció, amellyel egy kétfázisú rendszer jellemezhető, valamint a nehézfém-kimosódás és oldatbeli utánpótlás időbeli változása.

3.3.8. Kimosódási vizsgálatok savas, lúgos és komplexképzővel végzett kezeléssel

A lépcsős extrakciós, szuszpenziós kísérletek célja a talajoldatok összetételének vizsgálata volt közel egyensúlyi állapot feltételezése mellett. A kísérletek során azt vizsgáltuk, hogy a bányameddő minták esetében milyen hatással van a pH-viszonyok módosítása, valamint a komplexképzők jelenléte a nehézfémek mobilitására. A vizsgálatokat módszertani szempontból TACK és mtsai (1999), illetve TIRUTA-BARNA és mtsai (2004) szerint végeztük.

A lépcsős ráztatás lényege, hogy az oldatfázis telítődése elkerülhető, ugyanakkor az egyes lépcsők esetében kialakuló egyensúlyok is figyelemmel követhetők. Emellett a szilárd anyag nehézfém-szolgáltató képességére, annak karakterisztikájára is kapunk információt, ami lehetővé teszi a természetes körülmények között csapadék-beszívárgással járó nehézfém-migráció mértékének becslését is. A kísérleti kialakítás

átmenetet képez a talajoszlopos és az egy lépéses egyensúlyi állapotot feltételező szuszpenziós kísérletek között.

A kísérlet során 1:2 szuszpenziókkal végeztük a vizsgálatokat, amit az elválaszthatóság indokolt. A 30 g meddőből és 60 ml oldatból előállított szuszpenziót folyamatosan ráztuk szobahőmérsékleten és adott, növekvő időközönként (1, 4, 18, 32, 68 és 216 óra) centrifugáltuk (4000 rpm, 2 perc), majd szűrtük. Az elválasztásokat követően mindig azonos tiszta oldatmennyiséggel egészítettük ki a szuszpenziókat.

A minták kémhatását figyelembe véve a savas kémhatású *A* minta esetében 10^{-2} M és 10^{-3} M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldattal végeztük az extrakciót, míg a közel semleges *B* és *C* minta esetében 10^{-2} M és 10^{-3} M HNO_3 oldattal. A komplexképzők hatásának vizsgálata 10^{-2} M nem pufferolt Na_2EDTA kivonószer alkalmazásával ROONEY és mtsai (1999) szerint történt.

3.3.9. Elemanalízis induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel

A roncsolatok, valamint a (Lakanen-Erviö, vizes talajoszlopos és szuszpenziós, savas, lúgos, EDTA-s és DTPA-s) extraktumok elemtartalmának analitikai meghatározásához egy OPTIMA 3300 DV típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométert (ICP-OES) alkalmaztunk. A vizsgálatok során általában 2-pontos, kevés esetben 1-pontos háttérkorrekció történt. A kalibrációs pontokra általában nem-lineáris (polinom) kalibrációs egyenletet illesztettünk.

A 26. táblázatban a vizsgált elemeket és az alkalmazott analitikai vonalak hullámhosszát, a 27. táblázatban az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer paramétereit tüntettük fel.

26. táblázat: A vizsgált elemek és az alkalmazott analitikai vonalak hullámhossza

<i>elem</i>	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni
<i>hullámhossz (nm)</i>	317,933	214,440	228,616	267,716	327,393	285,213	257,610	341,476
<i>elem</i>	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	V	Zn
<i>hullámhossz (nm)</i>	213,617	220,353	181,975	251,611	460,733	368,519	292,40	206,200

27. táblázat: Az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer paramétere

<i>paraméterek</i>	<i>jellemzők</i>
típus	OPTIMA 3300 DV
gyártó	Perkin-Elmer Ltd.
optikai rendszer	Echelle-rendszerű, argon gázzal öblített
hullámhossz-tartomány	160-782 nm
RF generátor	40MHz
detektor	szilárdtest áramkör detektálás, SCD
plazma megfigyelés	axiális
porlasztó típusa	koncentrikus (Meinhard Type A)
perisztaltikus pumpacső típusa	fekete-fekete
optikai rendszer felbontása	normál
feloldóképesség	0,007 nm
kicsatolt teljesítmény	1300 W
porlasztógáz áramlási sebesség	0,95 dm ³ /min
hűtőgáz áramlási sebesség	15 dm ³ /min
segédgáz áramlási sebesség	0,5 dm ³ /min
mintabetáplálás sebessége	1 cm ³ /min
plazma megfigyelési magassága	15 mm

3.4. Roncsolásmentes vizsgálatok

3.4.1. Röntgenfluoreszcenciás spektrometria

A hordozható terepi röntgenfluoreszcenciás (FPXRF) spektrometria megbízhatóságának vizsgálatára a roncsolásmentesen nyert adatokat hasonlítottuk össze a nedves HNO_3 – H_2O_2 roncsolással előkészített mintákból ICP-OES módszerrel meghatározott koncentrációértékekkel. A vizsgált meddőminták a Gyöngyösoroszin található magas nehézfém-tartalmú flotációs iszapokból származtak. Az elemtartalom meghatározást az Ércelőkészítő területéről származó 50 felszíni (0-30 cm) minta esetében végeztük el. A talaj- és növényminták a HB NTSZ⁴⁴ Wageningenből származó körelemzésre kiadott mintái voltak, összehasonlításra az általunk mért FPXRF és körelemzés során ICP spektrometriával meghatározott értékek átlaga került.

Az alkalmazott NITON-700 XL FPXRF spektrométer Cd-109 izotópot tartalmazó zárt sugárforrással van ellátva, félvezető detektort tartalmaz és Mo, Zr, Sr, Rb, Pb, Se, As, Hg, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, valamint Cr összes koncentrációjának roncsolásmentesen történő meghatározására alkalmas. A méréseket belső kalibráció, valamint standardokkal külső ellenőrző mérések előzték meg. A mérést a készülékhez tartozó mintatartó segítségével, tömörített mintákkal, vékony fólián át 60 készülék által meghatározott időegységig végeztük⁴⁵. Minden mérést háromszor ismételtünk, és az eredmények átlagát tekintettük az összehasonlító elemzés alapjául. A készülék a mérési eredmények mellett minden esetben megad egy hibaértéket is. Ezeket az értékeket nem vettük figyelembe, a US EPA 6200 Módszer (JBS, 1998) szerint a kármentesítés tervezésekor alkalmazott felülbecsléskor szükséges csak a szennyezett talajok és üledékek elemtartalmának meghatározásánál a hibaértéket a mért értékhez adva kell eljárni. A FPXRF spektrométer kimutatási határa néhány nagyságrenddel nagyobb ($10\text{-}100\text{ mg kg}^{-1}$), mint az ICP-OES módszeré, ennek megfelelően korreláció-analízist csak az előbbi módszer detektálási határán felüli elem-tartalom esetében tudtunk végezni. A C bányameddő esetében végzett nehézfém-koncentráció – kémhatás – vegetáció összefüggés vizsgálatának alapjául szolgáló nehézfém-koncentráció értékeket a nagy mintaszám érdekében in situ FPXRF spektrometriás módszerrel határoztuk meg.

⁴⁴ Hajdú-Bihar Megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat

⁴⁵ a Cd-109 sugárforrás aktivitásának csökkenésével növekvő időegység

3.4.2. Pásztázó elektronmikroszkópia – elektrondiszperzív röntgenfluoreszcencia

Az általunk alkalmazott SEM/EDX készülék egy Oxford Instruments INCA Energy analitikai rendszerrel ellátott JEOL 5900 LV pásztázó elektronmikroszkóp volt. Az energiadiszperzív detektor ultravékony ablakkal van ellátva, a Mn $K\alpha$ -nál mérhető felbontása ~ 130 eV, a detektálási szög 35° , a gyorsító feszültség 20 kV, az áramerősség 1,0 nA. A minta és a sugárforrás közötti távolság 10 mm volt, a detektor felbontóképességének optimalizálása céljából a feldolgozási időt reprezentáló állandó⁴⁶ értéke 5 volt. A pontelemzések 50 s ideig történtek, míg az elemtésképezés 100 $\mu\text{s}/\text{pixel}$ mellett kb. 30 percig. A minta-előkészítés őrléssel történt, a légszáraz minták szemcsemérete 2 mm-nél kisebb volt. A kb. 100 mg mennyiségű minták szénrel bevont Al mintatartókra kerültek, az elemzést megelőzően a mintákat szintén szénbevonattal láttuk el.

A pásztázó elektronmikroszkópiás mérések során a pontelemzések randomizált módon mintánként 10 téregységben ($\sim 1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$) 10 ponton történtek, míg az elemtésképezés mintánként 1 véletlenszerűen kiválasztott téregységben ($\sim 1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$) történt. A szekunder elektronok a minta domborzati viszonyairól adtak éles, nagyfelbontású, nagyítható képet. A minták ásványtani összetételének meghatározását az elektronsugárzás által kiváltott karakterisztikus röntgensugárzást érzékelő detektor tette lehetővé (EDX). Elemzésre a vízhatásnak időszakosan (*a*) és állandóan kitett (*b*) mintavételi pont 7-7 mintája került.

3.4.3. Röntgen diffrakciós vizsgálatok

A diffrakciós adatgyűjtést Enraf-Nonius PDS 120 diffraktométerrel végeztük, amely 120° 2θ detektálási tartományú vertikális geometriával konfigurált ív pozícióban érzékelő detektorral van ellátva. A $\text{CuK}\alpha_1$ sugárzás szelektálását Ge-111 monokromátor teszi lehetővé. A röntgencső 45 kV és 45 mA mellett működött. A horizontális és vertikális rés sorrendben $0,24 \times 0,50$ mm volt. A mérések során a folyamatosan forgó minta felszíne állandó 12° szöget zárt be a beeső sugárral, így a besugárzott terület állandó volt. Az adatgyűjtési idő 30 perc volt. NBS Si külső standarddal történt a 2θ kalibráció. A 2θ linearizálását ENRAF-GUFI szoftverrel végeztük. A háttérkorrekció az Si standarddal mért háttér értékekkel történt. A mintákat a mérést megelőzően légszáraz állapotban achát mozsárban aceton hozzáadása mellett őrltük. A porminták elemzését a minta

⁴⁶ processing time constant

felszínének egyenletességét és simaságát biztosítva 15 mm átmérőjű, 1 mm mélységű Si egykristály mintatartóban végeztük. Elemzésre a vízhatásnak nem kitett (*a*) és kitett (*b*) mintavételi pont 7-7 mintája került.

3.4.4. Szemcseméret-eloszlás meghatározása

A szemcseméret-eloszlást GEE és BAUDER (1986) szerint kombinált száraz szitálással és hidrometrálással határoztuk meg, a száraz szitálás 75 µm szemcseméretnél nagyobb frakciók, a hidrometrálás a <75 µm frakciók elkülönítését tette lehetővé. Az értékelést az USDA⁴⁷ besorolás szerint végeztük.

3.5. Kémhatás meghatározása, pH-pufferkapacitás vizsgálata

A minták kémhatását az MSZ 080206/2-1978 szabvány szerint, 1:2,5 arányú vizes szuszpenzióból potenciometriásan határoztuk meg. A meghatározás 12,5 ml ioncserélt vízzel (pH 6,8-7,0) és 5 g vizsgálatra előkészített mintával történt. A talajszuszpenzió felrázást követően 12 órát sav- és lúgmentes levegőjű helyiségben állt mérés előtt. Az alkalmazott pH-mérőről (kombinált üvegelektrod) adott elektródpár mellett (adott hőmérsékleten) kétpontos kalibrációt követően a mért elektródpotenciál-különbségnek megfelelő pH-érték közvetlenül leolvasható volt.

Meghatároztuk a minták kémhatásának változását különböző pH-jú (10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , továbbá 1 M NaOH és HNO₃) oldatokkal készített 1:10 szuszpenziókban. A **B** és **C** minták esetében a savas kezeléseknek van gyakorlati jelentősége, mivel a semleges, magas nehézfémtartalmú üledékekben, illetve bányameddőkből felmerül a potenciális kémhatásváltozás nehézfémek kioldódására gyakorolt fokozó hatása. A vizes szuszpenzióban erősen savas **A** minta esetében környezetvédelmi – kármentesítési szempontból a semlegesítéshez szükséges OH⁻ mennyiségének meghatározása bír jelentőséggel.

A pH-pufferkapacitás vizsgálatát TIRUTA-BARNA és mtsai (2004) szerint végeztük. Az egyes minták 1 g mennyiségéhez növekvő mennyiségű, adott koncentrációjú (0,001-1 M) NaOH oldatot (**A** minta) vagy HNO₃ oldatot (**B** és **C** minta) adtunk, majd kiegészítettük 10 ml-re desztillált vízzel (28. táblázat). A kémhatást 24 óra elteltével (T=20±2 °C) a szuszpenzió tisztájából határoztuk meg. Az szűrletből meghatározásra került az elemkoncentráció is, amelyre nézve a meghatározó megoszlási folyamatokat modellszámítások alapján értékeltük.

⁴⁷ U.S. Department of Agriculture

28. táblázat: Hozzáadott OH⁻ (A minta), illetve H⁺ (B és C minta) (mmol/g szárazanyag)

<i>A</i>	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,08	0,1	0,2	0,3
<i>B</i>	0	0,02	0,05	0,08	0,1	0,2	0,5	0,8	1
<i>C</i>	0	0,1	0,2	0,5	0,8	1	1,5	2	3

3.6. Speciációanalízis Visual MINTEQ programmal

A MINTEQA2 (4. verzió) programon alapuló Visual MINTEQ (2. verzió) programot híg vizes oldatokban a kémiai egyensúlyok számítására alkalmaztuk, mely során termodinamikai állandók felhasználásával iterációs módszerrel figyelembe vehető a oldódás – csapadékképződés, a szorpciós folyamatok, a redoxi reakciók, valamint a komplexképződés különböző, a folyamatokat meghatározó kémiai paraméter megadásával (figyelembe vett elemek, ionerősség, kémhatás, redoxi potenciál, adszorbens, adszorpciós modell, gázfázis jelenléte, stb.).

Vizsgálataink során a jellemző bányameddők esetében végzett feltárás analitikai eredményeit alapul véve a pH, valamint az ionerősség változásának hatását modelleztük a Cd, Cu, Pb és Zn speciációjára nézve vizes oldatban. A számításokat az *A* minta 1:10 víz-meddő szuszpenziójában egyensúlyban mért paraméterek alapján végeztük el (28. táblázat).

A modellszámítások mellett a pufferkapacitás meghatározásával párhuzamosan kísérleti úton meghatározott nehézfém-koncentráció értékeket figyelembe véve megállapítottuk, hogy az egyes nehézfémek koncentrációit milyen mértékben határozzák meg az oldódási-csapadékképződési, valamint az adszorpciós-deszorpciós folyamatok.

Az eredmények alapján emellett egyrészt a vizsgált bányameddő savas kémhatásának módosítására irányuló remediációs technológiák potenciális geokémiai hatása, másrészt a bányameddők körében gyakran előforduló savas kémhatású pórusz víz összes nehézfém-koncentrációjának, valamint a specieszek aktivitásának változása, trendje is értékelésre került.

28. táblázat: 1:1 vizes szuszpenziók elemkoncentrációja alapján megállapított bemeneti értékek, mg l⁻¹, *A* minta

<i>elem</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>S</i>	<i>pH</i>
<i>koncentráció, mg l⁻¹</i>	0,5	10	0,1	100	1000	2

Figyelembe vett feltételek: (1) az egyes specieszek túltelítettség esetében kicsapódnak; (2) a szilárd fázisból való beoldódás az *A* minta esetében az erősen savas kémhatás miatt figyelmen kívül van hagyva; (3) nincs adszorbeáló közeg figyelembe véve; (4) pH (2-12) és ionerősség (0,001-1) definiált a számítások elvégzésekor; (5) a szén-dioxid nyomása

gázfázisban 0,00035 atm; (6) a vizsgált elemek (Cd, Cu, Pb és Zn) koncentrációja az 1:1 víz-meddő szuszpenziójában egyensúlyban mért értékeknek felel meg; (7) redoxi párként definiálásra kerül a $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$ rendszer ($\log K=33,66$).

Eredményként a bemeneti koncentráció értékek alapján a termodinamikai egyensúlyok figyelembevétele mellett iterációval megállapított koncentráció-, valamint aktivitásértékek adódtak. A koncentrációértékeket a kémhatás függvényében különböző ionerősség (I) mellett értékeltük. Megvizsgáltuk, hogy az I nagyságrendi változása, valamint a kémhatás milyen mértékben módosítja az oldatban jellemző specieszek koncentrációját és egyúttal megállapítottuk az oldatbeli összes elemkoncentráció változását a pH-val, illetve azonosítottuk a koncentrációváltozással járó oldódási – csapadékképződési folyamatokat.

3.7. Térbeli adatelemzési módszerek

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

A vizsgálatok során interpolátorként a krigelést alkalmaztuk és az anizotrópia nagyságát és irányát is figyelembe vettük. A vizsgálat alapja egy kísérleti félvariogram meghatározása volt, amely a mintavételi pontok térbeli varianciáját, súlyát és távolságát határozta meg. Ezt követően kiválasztottuk a megfelelő matematikai variogram modellt, ami meghatározta az interpolációs súlyt, amelynek figyelembe vételével létrehoztuk a folytonos adatfelszínt.

3.8. Statisztikai elemzések

Az egyes adatsorokra, adatsoportokra vonatkozó és köztük kimutatható statisztikai összefüggések értékeléséhez SPSS 11, Minitab 14, Idrisi 32, Excel és Grapher 3 programot használtunk.

Az *I.*, *II.* és *III.* mintaterületek elkülöníthetőségét – a térbeli elhelyezkedés figyelembe vételével – kémiai paraméterek alapján függetlenségvizsgálattal, a Mann-Whitney-Wilcoxon próbával igazoltuk (H_0 : az *I.-II.*, *II.-III.* és *I.-III.* területeken mért koncentráció-, valamint pH-értékek azonos populációhoz tartoznak, nem függetlenek; H_a : az *I.-II.*, *II.-III.* és *I.-III.* területeken mért koncentráció-, valamint pH-értékek különböző populációhoz tartoznak, függetlenek), mivel a kis mintaszám miatt Ryan-Joiner próbával végzett normalitásvizsgálatok szerint az adatsorok nem minden esetben normál eloszlásúak (H_0 : az adatsor nem normál eloszlású; H_a : az adatsor normál eloszlású).

Az egyes minták teljes és Lakanen-Erviö kivonatának elemtartalmára, valamint kémhatására vonatkozó adatsorok közötti kapcsolat megállapítása korrelációanalízissel történt. Nem paraméteres korrelációszámítást végeztünk, az összefüggéseket a Spearman korrelációs koefficiensek alapján értékeltük. (H_0 : a vizsgált paraméterek között nincs korreláció; H_a : a vizsgált paraméterek között van korreláció)

A kimosódási vizsgálatok, valamint a forróvizes extrakció eredményei esetében adott matematikai összefüggések szerint görbeillesztést végeztünk, az illesztés jóságát a determinációs együtthatókkal (r^2) jellemeztük.

A növényborítottság függését a nehézfém-koncentráció, valamint a kémhatás változásától szintén a Mann-Whitney-Wilcoxon próbával vizsgáltuk, a mintacsoportok ez esetben sem normál eloszlásúak voltak. (H_0 : a fedett és nem fedett területeken mért koncentráció-, valamint pH-értékek azonos populációhoz tartoznak; H_a : a fedett és nem fedett területeken mért koncentráció-, valamint pH-értékek különböző populációhoz tartoznak)

A növényborítottság, nehézfém-koncentráció, valamint a kémhatás térbeli kapcsolatának elemzése a növényborítás előrejelzésének becslhetőségére irányult, többszörös regresszióanalízist a 2001-ben regisztrált térbeli mintázatokra Idrisi 32 programmal végeztünk.

Az FPXRF spektrométerrel és az ICP-OES módszerrel meghatározott koncentrációértékek közötti összefüggések vizsgálatokor lineáris regresszióanalízist végeztünk. Az összefüggéseket a determinációs együtthatókkal (r^2) jellemeztük. (H_0 : a vizsgált paraméterek között nem áll fenn lineáris összefüggés; H_a : a vizsgált paraméterek között lineáris összefüggés van)

Az FPXRF spektrométerrel mért értékek nedvességtartalomtól való függésének statisztikai elemzése szintén lineáris regresszióanalízissel történt. (H_0 : a vizsgált paraméterek között nem áll fenn lineáris összefüggés; H_a : a vizsgált paraméterek között lineáris összefüggés van)

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

4.1. Reprezentatív minták kiválasztása statisztikai elemzés alapján

Az egyes adatcsoport mediánjához legközelebb álló értékekkel jellemezhető minták esetében végeztük az extrakciós, valamint mobilizációs vizsgálatokat. A vonatkozó statisztikai mutatókat az egyes adatcsoportok Cd-, Cu-, Pb-, Zn-koncentráció és pH-értékeire a 30. táblázatban foglaltuk össze.

30. táblázat: Az I. (N=20), II. (N=15) és III. (N=15) területek mintáinak statisztikai mutatói

	<i>várható érték</i>	<i>standard hiba</i>	<i>medián</i>	<i>szórás</i>	<i>variancia</i>	<i>csúcsosság</i>	<i>ferdeség</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>konfidencia-szint (95,0%)</i>
pH_I	2,61	0,12	2,55	0,57	0,33	-1,04	0,33	1,9	3,7	0,26
Cd_I	13	1,31	10,5	5,9	34,8	-1,09	0,68	5,09	24,2	2,76
Cu_I	173	41	113	183	33649	3,3	1,85	18,7	714	85,8
Pb_I	2790	505	2026	2258	5102512	0,68	1,17	162	8012	1057
Zn_I	699	146	491	654	427926	3,94	1,75	68,8	2738	306
pH_{II}	6,38	0,16	6,6	0,63	0,39	0,56	-1	4,9	7,2	0,34
Cd_{II}	30,8	4,21	32,9	16,3	265	-1,11	-0,1	6,9	56	9,02
Cu_{II}	188	19,2	215	74,6	5575	1,13	-0,23	29,3	345,8	41,3
Pb_{II}	596	98,1	456	379	144371	2,62	1,49	230	1623	210
Zn_{II}	5870	986	8506	3820	14595832	-1,94	-0,33	675	10234	2115
pH_{III}	6,21	0,22	6,44	0,85	0,73	-0,64	-0,61	4,53	7,3	0,47
Cd_{III}	25,9	3,42	30,7	13,2	176	-0,07	0,18	6,8	54,3	7,34
Cu_{III}	1046	102	1023	397	158252	0,28	0,38	362	1876	220
Pb_{III}	6257	673	6475	2610	6813831	-0,91	-0,34	1295	9846	1445
Zn_{III}	9566	1325	8976	5135	26372481	-0,67	-0,18	730	17864	2843

Az I., II. és III. mintaterületeken vett minták kémhatásának, valamint Cd, Cu, Pb és Zn koncentrációjának medián értékeit figyelembe véve függetlenségvizsgálattal alátámasztottuk a mintacsoportok elkülöníthetőségét (31. táblázat).

31. táblázat: Függetlenségvizsgálat, Mann-Whitney-Wilcoxon próba, P értékek

	Cd	Cu	Pb	Zn	pH
I.-II.	0,0044*	0,0138**	0,0073*	0,0000*	0,0000*
II.-III.	0,3195	0,0000*	0,0000*	0,0890	0,6783
I.-III.	0,0049*	0,0000*	0,0000*	0,0000*	0,0000*

* szignifikáns különbség, $P < 0,01$; **szignifikáns különbség, $P < 0,05$

A 32. táblázat normalitásvizsgálat eredményeit tartalmazza, a mintacsoportok egy része nem normál eloszlású, így az I. mintacsoport Cu-, Zn-koncentráció értékei ($P < 0,01$) és Cd-koncentráció értékei ($P < 0,05$) és a II. mintacsoport Pb- és Zn- koncentráció értékei ($P < 0,05$).

32. táblázat: Normalitásvizsgálat, Ryan-Joiner próba, *P* értékek (I., II. és III. terület mintái)

	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>pH</i>
A	0,012**	<0,010*	0,070	<0,010*	>0,100
B	>0,100	>0,100	0,022**	0,012**	>0,100
C	>0,100	>0,100	>0,100	>0,100	>0,100

* szignifikáns, $P < 0,01$; **szignifikáns, $P < 0,05$

A 33. táblázat a továbbiakban bemutatott elemzések és értékelésük tárgyát képező minták (**A**, **B** és **C**) összes elemtartalmára és kémhatására, valamint szemcseméret-eloszlására vonatkozó adatokat tartalmazza.

33. táblázat: Analitikai vizsgálatoknak alávetett minták pH-ja és nehézfém-koncentrációja (mg kg^{-1}), valamint szemcseméret-eloszlása (%)

<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})	< 2 mm %	< 0,02 mm* %
A	1,96	8,55	106	2026	442	98,43	7,07
B	6,70	25,4	217	264	3806	84,14	77,13
C	6,44	31,8	1386	6376	7271	78,75	26,45

*: < 2 mm frakcióra vonatkoztatva

Az **A** minta erősen savas kémhatású, a **B** és **C** minták közel semlegesek. Az **A** minta esetében a Cd-koncentráció a 10/2000 KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendeletben földtani közegekre megállapított C_2 határértéket lépi túl, a Cu- és Zn-koncentráció a B értéket, míg az Pb-koncentráció a C_3 érték háromszorosát. A **B** minta esetében a Cd-koncentráció közel háromszorosa, a Zn-koncentráció közel kétszerese a C_3 határértékeknek, míg a Cu- és Pb-koncentráció a C_1 -et haladja meg. A **C** minta esetében a Cd-, Cu- és Zn-koncentráció háromszorosa, az Pb-koncentráció tízszerese a C_3 határértéknek.

A szemcseméret-eloszlás tekintetében megállapítható, hogy az egyes mintákra az őrlési technológiából adódóan döntően jellemző a 2 mm-nél kisebb szemcseméret, azonban a leiszapolható frakció (< 0,02 mm) aránya jelentős eltérést mutat, amely elsősorban a vízforgalomra nézve meghatározó.

4.2. Speciációelemzés szekvens extrakcióval

A szekvens extrakciós vizsgálat során a 34. táblázatban ismertetett frakciókat különítettük el.

34. táblázat: Alkalmazott szekvens extrakciós eljárás

<i>extrahálószer</i>	<i>frakció</i>	<i>forrás</i>
0,1 M CaCl_2	kicserélhető	GYŐRI és mtsai (1996)
0,5 M NaOH	szervesanyaghoz kötött	FANFANI és mtsai (1997)
0,05 M Na_2EDTA	oxidok és karbonátok	
királyvíz	szulfidok	

Az eredményeket a 35. táblázatban foglaljuk össze, a 9-12. ábrákon szemléltetjük és FANFANI és mtsai (1997) megállapításainak tükrében értékeljük.

35. táblázat: Szekvens extrakciós vizsgálati eredmények (koncentráció/mg kg⁻¹)

<i>kód</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
CaCl₂			
Cd	0,438 (4,3 %)	1,98 (7,5 %)	4,79 (12,4 %)
Cu	17,8 (13,1 %)	<KH	<KH
Pb	29 (1,3 %)	<KH	3,56 (0,1 %)
Zn	166 (29,4 %)	117 (2,9 %)	204 (2,8 %)
NaOH			
Cd	0,31 (3,0 %)	<KH	<KH
Cu	2,94 (2,2 %)	1,5 (0,5 %)	16,8 (1,0 %)
Pb	16,3 (0,7 %)	2,42 (6,7 %)	892 (14,5 %)
Zn	<KH	183 (4,6 %)	997 (13,6 %)
EDTA			
Cd	0,467 (4,6 %)	7,4 (28,2 %)	6,86 (17,8 %)
Cu	11,6 (8,6 %)	77,1 (23,5 %)	460 (28,8 %)
Pb	181 (9,4 %)	105 (29,2 %)	1873 (30,55 %)
Zn	7,33 (1,3 %)	2672 (67,3 %)	5109 (69,7 %)
királyvizes roncsolat			
Cd	9,01 (88,1 %)	16,9 (64,3 %)	26,9 (69,8 %)
Cu	103 (76,1 %)	249 (76,0 %)	1123 (70,2 %)
Pb	1792 (93,0 %)	252 (70,1 %)	3365 (54,9 %)
Zn	392 (69,3 %)	997 (25,2 %)	1022 (13,9 %)

<KH: ICP-OES kimutatási határa alatt

Bányameddők szekvens extrakciós elemzése során a kicserélhető frakcióban az oxidatív mállás során képződött nehézfémhányad megjelenése várható. Az *A* minta Zn-tartalmának 29,4%-a, míg Cd-tartalmának 4,3%-a jelenik meg e frakcióban, a *B* minta esetében ez sorrendben 2,9% és 7,5%, míg a *C* minta esetében 2,8% és 12,4%. A kicserélhető frakcióban lévő Pb-koncentráció alacsony értékét az PbS mállását követően vizes közegben savas körülmények között is rosszul oldódó csapadékok, illetve másodlagos ásványok képződésével magyarázhatjuk. Az *A* minta esetében kiugró a CaCl₂-oldható Cu koncentrációja, ami a savas kémhatásnak tulajdonítható.

A szervesanyaghoz kötött frakció a szervesanyagban szegény bányameddők esetében kis koncentrációértékekkel jellemezhető, aminek az általunk kapott értékek is megfelelnek, az egyes fémek közül az Pb csak a vegetációval borított *III.* területet reprezentáló *C* minta esetében jelenik meg ebben a frakcióban nagyobb hányadban (14,5%).

A komplexképzővel végzett extrakciós lépés során a nehézfém-oxidok és karbonátok oldatba kerülése valószínű. A *C* minta esetében ebben a frakcióban az Pb-tartalom 30,55%-a kerül oldatba, a *B* minta esetében 29,2%-a, míg az *A* minta esetében az EDTA-oldható frakció az összes elemtartalomhoz képest alacsony, 9,4%. A *B* és *C* minta

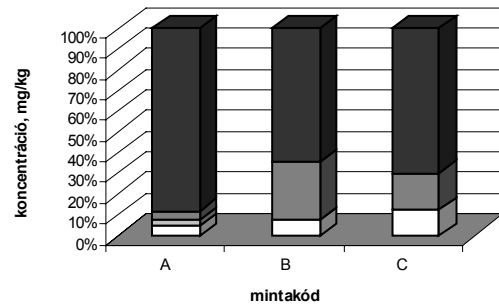
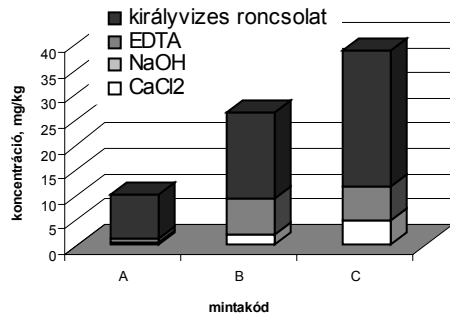
esetében ebben a frakcióban jelentős a Cd-, Zn- és Cu-kioldódás mértéke is, ami szintén a karbonátos vegyületeik jelenlétére utal. A karbonátos ásványok jelenléte korábbi SEM és XRD vizsgálatok alapján (TAKI, 1991; HORVÁTH és FÜGEDI, 1994) azonban nem igazolható, így a frakció által reprezentált kötésforma azonosítása további vizsgálatokat igényel.

A királyvizes extrakció szulfidos bányameddőkben a szulfidok formájában jelenlévő nehézfémhányadot reprezentálja. Az **A** minta esetében eszerint a Cd 88,1%-a, a Cu 76,1%-a, az Pb 93%-a, valamint a Zn 69,3%-a nem mállott szulfidok (pl.: galénit, szfalerit, kalkopirit) formájában feltételezhető. Az alacsonyabb összes elemtartalom, valamint a könnyebben oldható frakciók alacsony elemtartalma a savas kémhatás eredményezte intenzívebb kimosódásra utal, így arányát tekintve a nem mállott frakció magas relatív értékekkel jellemezhető. A **B** és **C** minta esetében a Zn-tartalom kisebb hányada (sorrendben 25,2% és 13,9%) jellemző szulfidos formában, míg a Cu-tartalom hasonló az **A** mintában mérthez. A királyvízoldható Cd a **B** és **C** mintákban hasonló arányú (64,3% és 69,8%), míg a királyvízoldható Pb-tartalom az **B** minta esetében 70,1%, a **C** minta esetében pedig 54,9%.

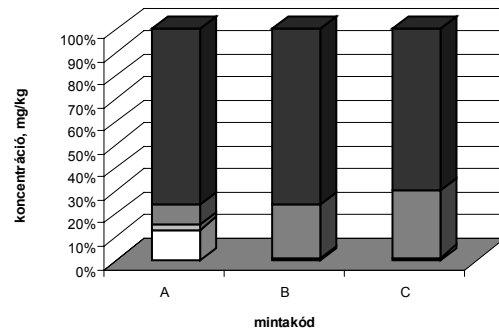
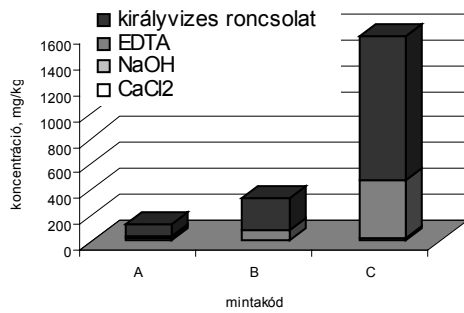
A reziduális hányadot Si- és Al-ásványok képezik, amelyek nehézfém-tartalma elhanyagolható, amit az eredmények is alátámasztanak. Összevetve a teljes, H_2O_2 – HNO_3 -as roncsolással nyert adatokkal a szekvens extrakciós frakciókban mért értékek összegeit a megállapítás igazolható.

Az abszolút mennyiségek értékelése szerint, ha a CaCl_2 -oldható frakciókat megfeleltetjük a mobilis elemhánynak (GUPTA et al., 1996), a beszivárgás eredményezte legnagyobb kockázatot a Cd- és Zn-terhelés szempontjából a **C** minta (rendre $4,79 \text{ mg kg}^{-1}$ és 204 mg kg^{-1}), míg Cu és Pb esetén az **A** minta ($17,8 \text{ mg kg}^{-1}$; 29 mg kg^{-1}) képviseli.

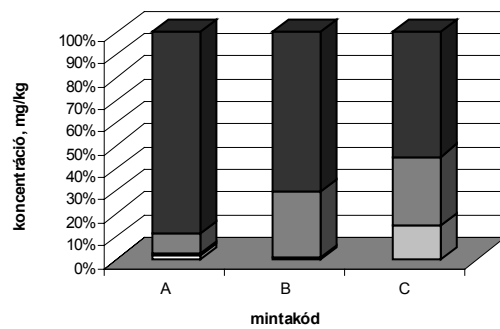
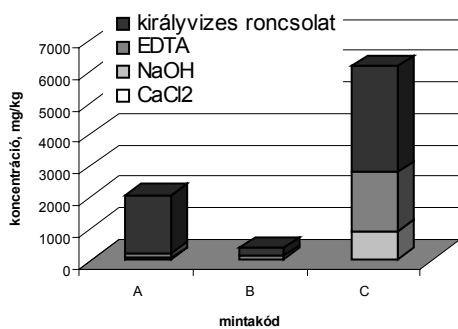
Az EDTA-oldható frakciókat a mobilizálható, illetve potenciálisan biológiailag felvehető elemhánynak megfeleltetve (ADRIANO, 1986; GUPTA et al., 1996) megállapítható, hogy a Cd-terhelés a **B** és **C** minta esetében jelentős ($7,4 \text{ mg kg}^{-1}$; $6,86 \text{ mg kg}^{-1}$), míg a **C** mintában mért Cu-terhelés (460 mg kg^{-1}) egy nagyságrenddel meghaladja az **A** és **B** mintákban mérteket. Az Pb a **C** minta (1873 mg kg^{-1}), a Zn a **B** és **C** minta (rendre 2672 mg kg^{-1} és 5109 mg kg^{-1}) esetében mutat magas koncentrációértékeket.



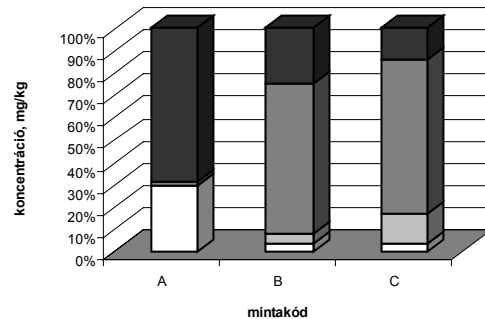
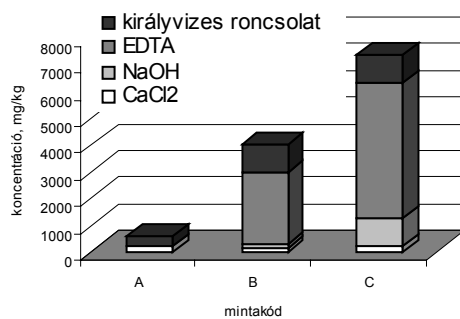
9. ábra: Cd-megoszlás szekvens extrakciós frakciókban



10. ábra: Cu-megoszlás szekvens extrakciós frakciókban



11. ábra: Pb-megoszlás szekvens extrakciós frakciókban



12. ábra: Zn-megoszlás szekvens extrakciós frakciókban

Az összes Cd-, Cu-, Pb- és Zn-tartalom egymással, valamint kémhatással való korrelációját vizsgálva megállapítható, hogy az **I.** mintacsoport esetében szignifikáns korreláció van a Cu-Pb és Cd-Zn ($P<0,01$) összes koncentrációértékei között, ugyanakkor nincs korreláció a kémhatás és a nehézfém-tartalom között. A S esetében a kémhatással mutatható ki korreláció ($P<0,05$) (36. táblázat).

36. táblázat: A teljes elemkoncentrációk, valamint a kémhatás korrelációanalízise, I. mintacsoport, r : Spearman koefficiens, P : szignifikancia szint, $N=20$

		Cd összes	Cu összes	Pb összes	Zn összes	S összes
pH	<i>r</i>	0,482	0,104	-0,214	0,514	-0,521**
	<i>P</i>	0,069	0,713	0,443	0,050	0,046
Cd összes	<i>r</i>		0,618**	0,193	0,825*	-0,004
	<i>P</i>		0,014	0,491	0,000	0,990
Cu összes	<i>r</i>			0,661*	0,404	0,468
	<i>P</i>			0,007	0,136	0,079
Pb összes	<i>r</i>				0,086	0,493
	<i>P</i>				0,761	0,062
Zn összes	<i>r</i>					-0,146
	<i>P</i>					0,603

* szignifikáns korreláció, $P<0,01$; **szignifikáns korreláció, $P<0,05$

A **II.** mintacsoport esetében szignifikáns korreláció van a Cd-Pb, Cd-Zn, Cu-Pb, Cu-Zn, és Pb-Zn ($P<0,01$) összes koncentrációértékei között, ugyanakkor szignifikáns korreláció a kémhatás és a nehézfém-tartalom között csak a Cd esetében mutatható ki. A S esetében szignifikáns korreláció a Cd, Cu és Pb nehézfémekkel adódik ($P<0,01$) (37. táblázat).

37. táblázat: A teljes elemkoncentrációk, valamint a kémhatás korrelációanalízise, II. mintacsoport, r : Spearman koefficiens, P : szignifikancia szint, $N=15$

		Cd összes	Cu összes	Pb összes	Zn összes	S összes
pH	<i>r</i>	-0,645*	-0,141	-0,419	-0,218	-0,455
	<i>P</i>	0,009	0,615	0,120	0,434	0,089
Cd összes	<i>r</i>		0,578**	0,725*	0,753*	0,796*
	<i>P</i>		0,024	0,002	0,001	0,000
Cu összes	<i>r</i>			0,843*	0,710*	0,803*
	<i>P</i>			0,000	0,003	0,000
Pb összes	<i>r</i>				0,825*	0,782*
	<i>P</i>				0,000	0,001
Zn összes	<i>r</i>					0,621**
	<i>P</i>					0,014

* szignifikáns korreláció, $P<0,01$; **szignifikáns korreláció, $P<0,05$

A **III.** mintacsoport esetében szignifikáns a korreláció a Cd-Cu, Cu-Pb, Cu-Zn, és Pb-Zn ($P<0,01$) összes koncentrációértékei között. A kémhatás és a nehézfém-tartalom között nincs szignifikáns korreláció, a S esetében pedig csak a Zn koncentrációval mutatható ki ($P<0,05$) (38. táblázat).

38. táblázat: A teljes elemkoncentrációk, valamint a kémhatás korrelációanalízise,
III. mintacsoport, *r*: Spearman koefficiens, *P*: szignifikancia szint, N=15

		<i>Cd</i> összes	<i>Cu</i> összes	<i>Pb</i> összes	<i>Zn</i> összes	<i>S</i> összes
<i>pH</i>	<i>r</i>	0,600	0,189	0,021	0,293	0,304
	<i>P</i>	0,018**	0,499	0,940	0,289	0,271
<i>Cd</i> összes	<i>r</i>		0,654*	0,411	0,571**	0,507
	<i>P</i>		0,008	0,128	0,026	0,054
<i>Cu</i> összes	<i>r</i>			0,754*	0,646*	0,307
	<i>P</i>			0,001	0,009	0,265
<i>Pb</i> összes	<i>r</i>				0,721*	0,239
	<i>P</i>				0,002	0,390
<i>Zn</i> összes	<i>r</i>					0,604**
	<i>P</i>					0,017

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$; **szignifikáns korreláció, $P < 0,05$

Az egyes mintacsoportok esetében kimutatható szignifikáns korrelációk a Zn és Cd, valamint a Cu és Pb esetében a (geo)kémiai sajátásgbeli hasonlóságra vezethetők vissza. Adott ásványi forma arány mellett a Zn és Cd, valamint Cu és Pb hasonló kimosódási és migrációs dinamikával jellemezhető, ami a szekvens extrakciós vizsgálatok eredményeivel szintén alátámasztható.

4.3. Nehézfém-kimosódás vizsgálata – talajoszlopos kísérlet vízzel

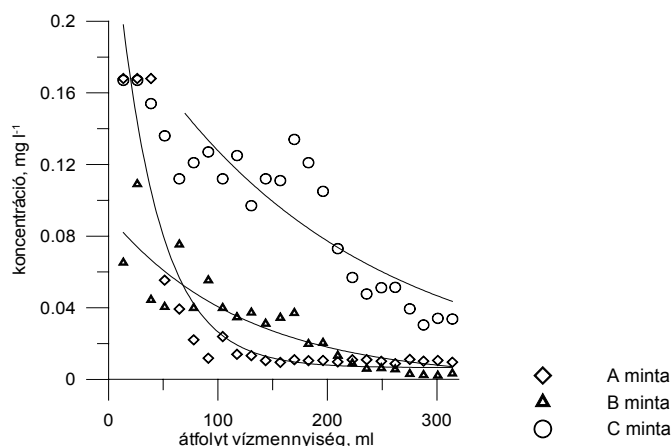
Az alkalmazott talajoszlopos kísérletek célja annak meghatározása, hogy milyen mértékű kockázatot képvisel a bányameddő a nehézfémek csapadék beszivárgásával együtt járó migrációja útján, azaz hogy a közeg vizes fázisa milyen koncentrációban tartalmaz vízdoldható, mobilis nehézfémeket, valamint hogy milyen matematikai összefüggést követ a kioldódó nehézfém-koncentráció az átfolyt vízmennyiség függvényében, kétfázisú rendszerben, állandó vízutánpótlódás mellett. Utóbbi ismeretében vizsgálható a deszorpció és az oldódás eredményezte oldatbeli utánpótlódás karakterisztikája is.

A Cd-kimosódás mértéke a **C** minta esetében jelentős, míg az **A** és **B** minta esetében közel azonos nagyságrendű (13. ábra). A kimosódási vizsgálat eredményei összhangban vannak a szekvens extrakciós vizsgálat eredményeivel, ahol a könnyen oldható, CaCl_2 frakcióban megjelenő Cd-koncentráció szintén a **C** minta esetében a legnagyobb (35. táblázat).

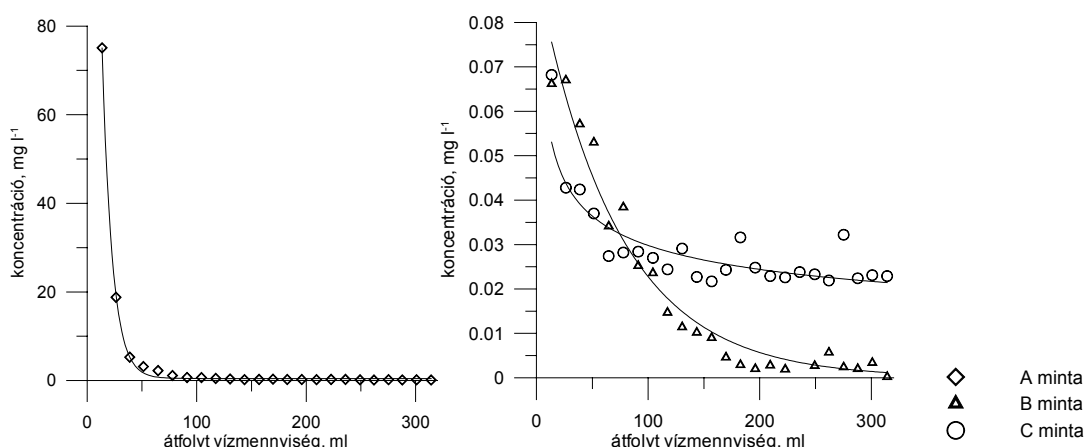
A Cu-kimosódás mértéke az **A** minta esetében két nagyságrenddel meghaladja a **B** és **C** minta esetében mért értékeket (14. ábra). Összevetve a szekvens extrakciós vizsgálati eredményekkel, szintén alátámasztható, hogy a mobilis Cu-tartalom az **A** minta esetében jelentős, a **B** és **C** esetében kicsi (35. táblázat).

Az Pb-kimosódás az *A* minta esetében jelentős, szintén összhangban a szekvens extrakciós vizsgálati eredményekkel. A *B* és *C* minták esetében változó és alacsony Pb-koncentrációértékek mérhetők az egyes frakciókban, matematikai összefüggés nem illeszthető a kapott pontokra (15. ábra, 35. táblázat).

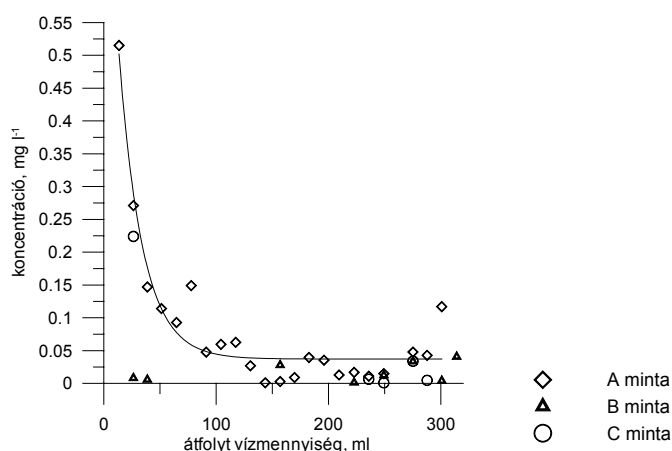
A Zn-koncentráció értékek *C*, *A* és *B* sorrendben csökkennek, ami szintén megfelel a szekvens extrakciós vizsgálatok eredményeinek (16. ábra, 35. táblázat).



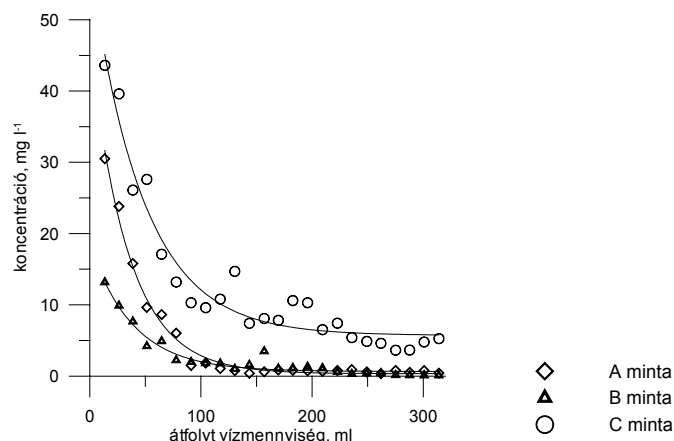
13. ábra: Cd kimosódása talajoszlopos kísérletben



14. ábra: Cu kimosódása talajoszlopos kísérletben



15. ábra: Pb kimosódása talajoszlopos kísérletben



16. ábra: Zn kimosódása talajoszlopos kísérletben

A kimosódási vizsgálatok során kapott adatokra a 28. egyenletnek megfelelő elsőrendű kinetikai görbe jól illeszthető (39. táblázat).

$$y = y_0 + A e^{-x/k} \quad (28)$$

39. táblázat: Együtthatók és determinációs együtthatók (28. egyenlet)

	A				B			C		
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	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

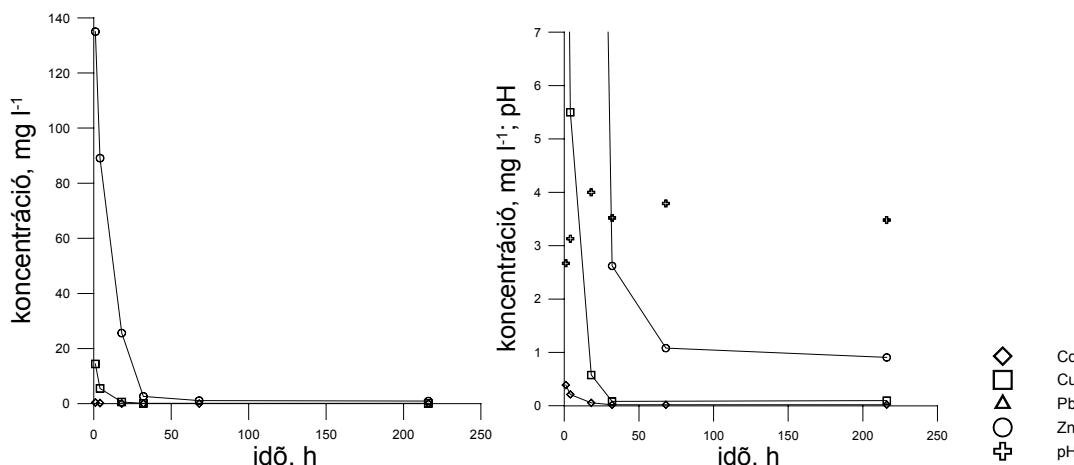
A matematikai összefüggés együtthatói alapján megállapítható, hogy ha $y_0 > 0$, a minta tartalmazza az adott nehézfém vízben oldódó vegyületét, és az adott koncentrációérték állandósulása várható a kísérleti paraméterek fenntartása mellett annak teljes feloldódásáig. Ennek értelmében az A minta esetében Cu- és Zn-oldódással járó nehézfém-utánpótlódással, míg a B és C minta esetében Zn-utánpótlódással lehet számolni. Ahol $y_0 \sim 0$, az adott nehézfémek vízben rosszul oldódó ásványi formában feltételezhetők, illetve kinetikailag a kísérlet időbeli paramétereire képest lassú oldódási folyamatok valószínűsíthetők.

4.4. A pH nehézfém-kimosódásra gyakorolt hatásának vizsgálata

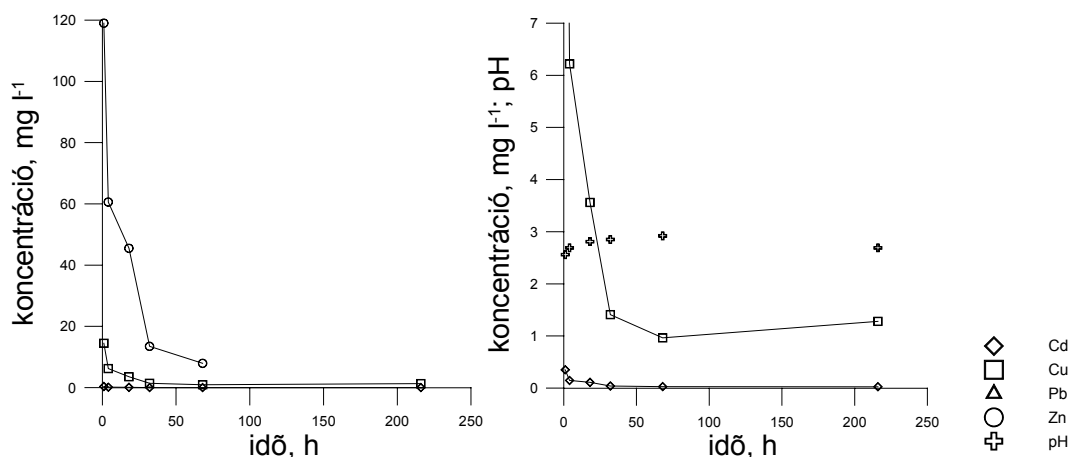
4.4.1. Sav és lúg hatása lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, egyensúly mellett

A szuszpenziós kísérletek célja a talajoldatok összetételének vizsgálata közel egyensúlyi állapot feltételezése mellett. A lépcsős rázatás lehetővé teszi az oldószer telítődésének elkerülését is egyúttal. A kezelések célja annak vizsgálata, hogy a savas, illetve lúgos kémhatású vizes közeg hatására hogyan változik idővel a kémhatás, valamint a potenciálisan kimosódó nehézfémhányad a vizsgált 1:10 szuszpenziókban.

Összevetve a vizes talajoszlopos frakciók elemkoncentráció értékeivel a lúgos kezelés mérési eredményeit, az *A* meddő esetében az első frakcióban a Cd oldatbeli koncentrációja $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ vizes közegben, $0,35 \text{ mg kg}^{-1} 10^{-3} \text{ M OH}^{-}$ -koncentráció mellett és $0,39 \text{ mg kg}^{-1} 10^{-2} \text{ M OH}^{-}$ -koncentráció mellett. A Cu esetében ugyanez rendre 75 mg kg^{-1} , $14,4 \text{ mg kg}^{-1}$ és $14,5 \text{ mg kg}^{-1}$, az Pb esetében vizes oldatban $0,52 \text{ mg kg}^{-1}$, lúgos kezelés hatására kimutatási határ alatti a koncentráció, míg Zn esetében a koncentrációérték rendre 31 mg kg^{-1} , 119 mg kg^{-1} és 135 mg kg^{-1} . Az állandósultnak tekintett értékek Cd esetében rendre $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$, valamint $0,025 \text{ mg kg}^{-1}$, a Cu esetében rendre $0,46 \text{ mg kg}^{-1}$, $1,05 \text{ mg kg}^{-1}$ és $0,95 \text{ mg kg}^{-1}$, míg a Zn esetében rendre $0,35 \text{ mg kg}^{-1}$, kimutatási határ alatti, $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (17-18. ábra).



17. ábra: $10^{-2} \text{ M Ca(OH)}_2$ hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, *A* meddő

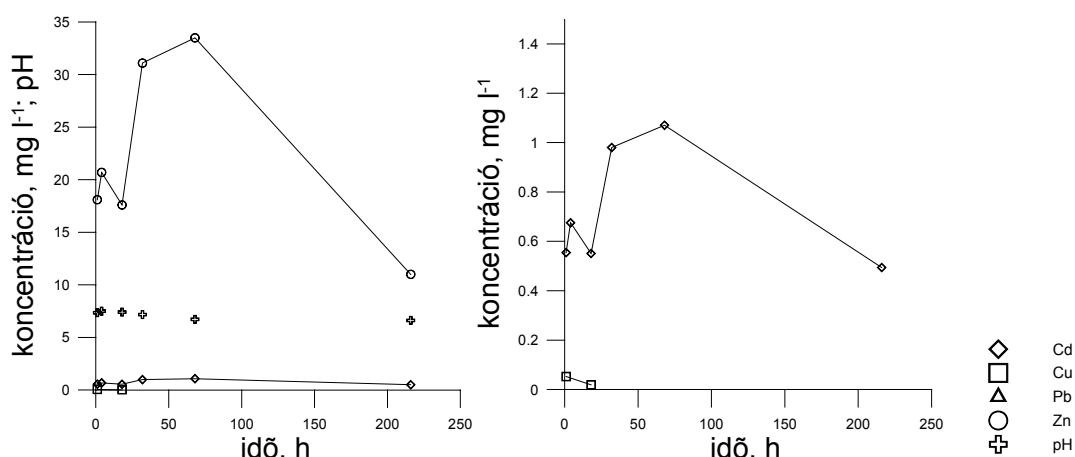


18. ábra: $10^{-3} \text{ M Ca(OH)}_2$ hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, *A* meddő

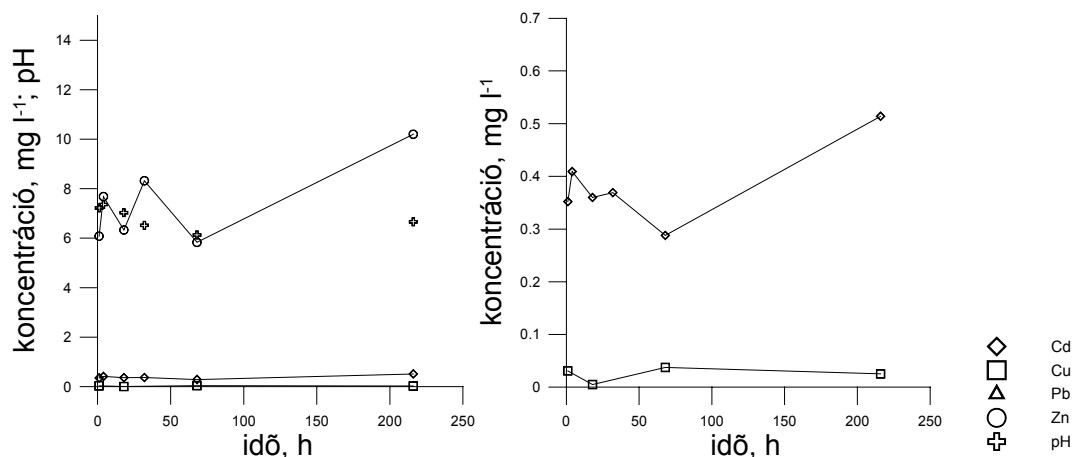
A Ca(OH)_2 oldat koncentrációjának egy nagyságrendi eltérése nem jelentkezik számottevően a kioldott nehézfémek koncentrációjának alakulásában. A vizes kezelés eredményeihez képest ugyanakkor az első frakciókban a Zn és Cd oldhatósága nő, a Cu és Pb oldhatósága csökken a lúgos kezelés hatására, azonban az állandósult értékek

nagyságrendileg nem térnek el, illetve nem állapítható meg szabályszerű összefüggés. A jelenség valószínű magyarázata, hogy a pH 2,5-ről 3,5-re történő változása nem eredményez az oldhatóságban változást, amit a modellszámítás eredményei is alátámasztanak.

A vizes talajoszlopok frakciók mért elemkoncentráció értékeit összehasonlítva a savas kezelés eredményeivel a **B** meddő esetében, az első frakcióban a Cd oldatbeli koncentrációja $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ vizes közegben, $0,35 \text{ mg kg}^{-1} 10^{-3} \text{ M H}^{+}$ -koncentráció mellett és $0,6 \text{ mg kg}^{-1} 10^{-2} \text{ M H}^{+}$ -koncentráció mellett. A Cu esetében ugyanez rendre $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ és $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, az Pb esetében vizes oldatban $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, savas kezelés hatására kimutatási határ alatti a koncentráció, míg Zn esetében a koncentrációérték rendre 13 mg kg^{-1} , 7 mg kg^{-1} és 18 mg kg^{-1} . Az állandósultnak tekintett értékek Cd esetében rendre $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, a Cu esetében rendre $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ és kimutatási határ alatti, míg a Zn esetében rendre $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$, 10 mg kg^{-1} és 10 mg kg^{-1} (19-20. ábra).



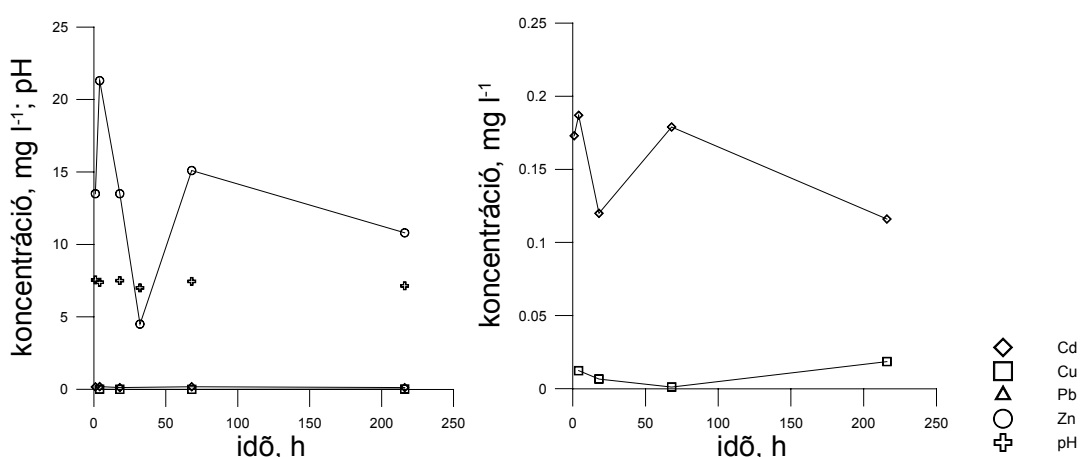
19. ábra: 10^{-2} M HNO_3 hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, B meddő



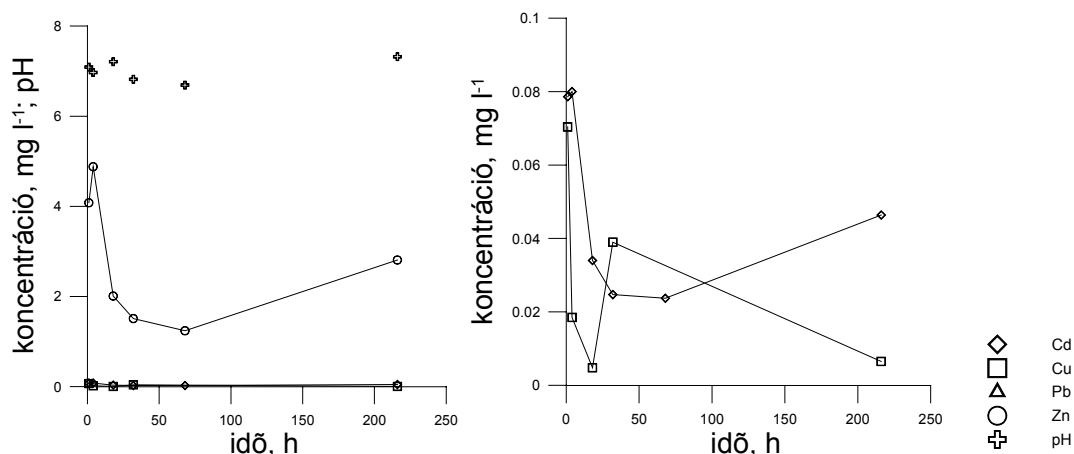
20. ábra: 10^{-3} M HNO_3 hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, B meddő

A HNO_3 oldat koncentrációjának egy nagyságrendi eltérése tehát nem jelentkezik számottevően a kioldott nehézfémek koncentrációjának alakulásában. A vizes kezelés eredményeihez képest ugyanakkor az első frakciókban a Cd oldhatósága nő, a Cu és Pb oldhatósága csökkenő trendet mutat, míg a Zn esetében nem állapítható meg szabályszerűség a savas kezelés hatására. A koncentrációváltozások karakterisztikája a Zn és Cd esetében követi egymást az egyes savas kezelések során, azonban jellegük a két savkoncentráció esetében eltérő. Az állandósult értékek a Zn és a Cd esetében azonosak függetlenül az alkalmazott savkoncentrációtól. A **B** minta esetében tehát a Zn és Cd együttes oldódása adott arányban várható. Emellett a kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a **B** meddő esetében pH 2-3 oldószerkémhatás mellett sem várható számottevő növekedés a nehézfémek mobilitásában a minta pufferképessége miatt.

A vizes talajoszlopos frakciók elemkoncentráció értékeivel összehasonlítva a savas kezelés eredményét a **C** meddő esetében, az első frakcióban a Cd oldatbeli koncentrációja $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ vizes közegben, $0,16 \text{ mg kg}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ M H}^+$ -koncentráció mellett és $0,08 \text{ mg kg}^{-1} \cdot 10^{-2} \text{ M H}^+$ -koncentráció mellett. A Cu esetében ugyanez rendre $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ és $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, az Pb esetében vizes oldatban és savas kezelés hatására kimutatási határ alatti koncentrációk adódnak, míg Zn esetében a koncentrációérték rendre 44 mg kg^{-1} , 4 mg kg^{-1} és 14 mg kg^{-1} . Az állandósultnak tekintett értékek Cd esetében rendre $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, a Cu esetében rendre $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ és $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$, míg a Zn esetében rendre 5 mg kg^{-1} , 3 mg kg^{-1} és 10 mg kg^{-1} (21-22. ábra).



21. ábra: 10^{-2} M HNO_3 hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, C meddő



22. ábra: 10^{-3} M HNO_3 hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, **C** meddő

A HNO_3 oldat koncentrációjának egy nagyságrendi eltérése szintén nem jelentkezik számottevően a kioldott nehézfémek koncentrációjának alakulásában. A vizes kezelés eredményeihez képest a Cd, Cu, Pb és Zn oldhatósága nem mutat szabályszerűséget a savas kezelés hatására. A Zn és Cd koncentrációváltozások karakterisztikája a **C** mintánál is követi egymást az egyes savas kezelések során és jellegük szintén eltérő a két kezelés eredményeként, ugyanakkor a **B** meddő esetében tapasztaltakkal hasonlóságot mutat. Az állandósult értékek a Zn és a Cd esetében szintén közel azonos értékhez tartanak függetlenül az alkalmazott savkoncentrációtól. A **C** minta esetében tehát a Zn és Cd együttes oldódása szintén adott arányban várható, továbbá a kísérleti eredmények alapján a pH 2-3 oldószerkémhatás mellett nem várható számottevő növekedés a nehézfémek mobilitásában.

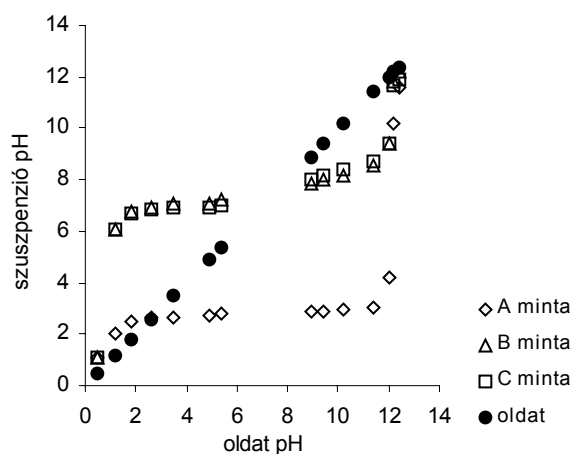
4.4.2. pH pufferkapacitás vizsgálata

A változó kémhatású oldattal történő kezelések hatása a vizsgált szuszpenziók kémhatására karakterisztikáját tekintve igen hasonló, a sav-, illetve lúgoldat pH-ja 10^{-2} M H^+/OH^- -koncentráció alatt igen kis mértékben változik (23. ábra).

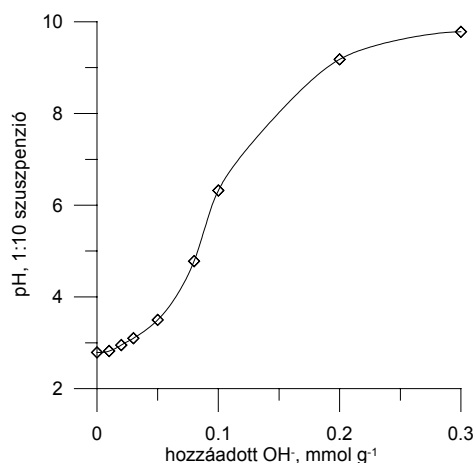
A növekvő OH^- -tartalmú oldatokkal történt kezelés hatására az 1:10 vizes szuszpenzióban erősen savas **A** minta kémhatása szigmoid görbének megfelelően nő. A szuszpenzió pH-jának 1 egységgel történő növeléséhez $0,06 \text{ mmol g}^{-1} \text{ OH}^-$, míg a semleges kémhatás eléréséhez $0,12 \text{ mmol g}^{-1} \text{ OH}^-$ hozzáadása szükséges (24. ábra).

Figyelembe kell vennünk azonban, hogy az oxidatív mállásnak kitett szulfidos ásványi formák folyamatos H^+ -képződést eredményeznek, és mivel a folyamat sebessége nem mérhető össze a kísérlet időtartamával, az alkalmazott módszerrel csak az egyensúlyban hozzáférhető H^+ -mennyiség közömbösítéséhez szükséges OH^- számítható – a teljes

potenciálisan képződő savmennyiség közömbösítésének meghatározására például a lépcsős extrakció alkalmas.



23. ábra: Változó kémhatású sav- és lúgoldatok hatása az 1:10 arányú szuszpenzió kémhatására

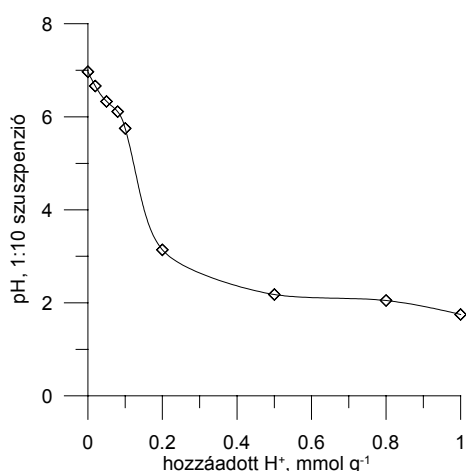


24. ábra: Az A minta pufferképessége lúgos kezelés hatására

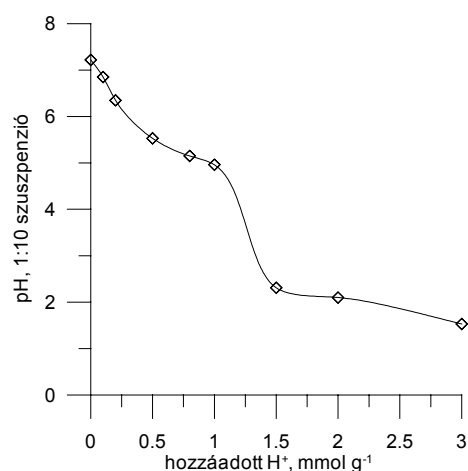
A **B** és **C** minták esetében a kémhatásváltozás 0,02-1, illetve 0,1-3 mmol H^+ tartalmú oldatokkal történt kezelés hatására hasonló lefutású görbét mutat, azonban míg a **B** minta esetében 1 pH egységnyi csökkenést 0,08 mmol g^{-1} H^+ eredményez, ugyanez a **C** mintánál 0,3 mmol g^{-1} értéknek becsülhető. A **B** és **C** minták 1:10 vizes szuszpenziójában a kémhatás ugrásszerű változása rendre 0,08 mmol g^{-1} és 1 mmol g^{-1} H^+ hozzáadása mellett tapasztalható (25-26. ábra).

A Ca-, Mg-karbonátok pufferhatása pH 5,5-7 tartományban jelentkezik (SHAW et al., 2000). A kapott görbék lefutása alapján a **B** és **C** minták savakkal szembeni pufferképessége tehát megfeleltethető a karbonátok mennyiségének (rendre 0,08 mmol g^{-1} , illetve 1 mmol g^{-1} H^+ -ekvivalens). A pH 3-3,7 tartományban pufferhatást kifejtő limonit ($FeOOH$) jelenléte nem igazolható a görbék alapján, ebben a

tartományban ugrásszerű kémhatásváltozás mérhető. Az alumínium-szilikátok, így például a földpátok pH 3 alatt fejtik ki pufferhatásukat (SHAW et al., 2000), jelenlétüket bizonyítja a pH 2 alatt jelentkező plató.



25. ábra: A B minta pufferképessége savas kezelés hatására



26. ábra: A C minta pufferképessége savas kezelés hatására

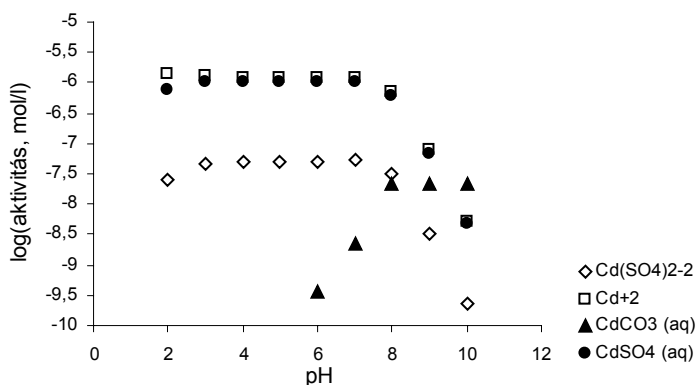
4.4.3. A pH nehézfém-speciációra és koncentrációra gyakorolt hatásának vizsgálata

A nehézfémek vizes oldatbeli speciációjának elemzésére FÖRSTNER és mtsai (1990) által javasolt, az egyes elemekre nézve a specieszek azonosítására irányuló vizsgálatra a teljes vagy valamilyen szempontból kiemelt rendszerben nem került sor. Ennek oka, hogy a bányameddőkből az oldatfázisban a folyamatok összetettek és az elemek sokfélesége miatt az analitikai kémiai – elválasztástechnikai – elemzés bonyolult.

A megoszlási és átalakulási folyamatok vizsgálatát kiemelt elemformákra és körülményekre nézve szimulációs modellel végeztük el, az eredmények alátámasztása a modell validálásával a kutatás egyik további folytatási irányát képezi. Az alkalmazott modellszámítás elsősorban a kémhatás bányameddőkből meghatározó szerepet betöltő csapadékképződési – oldódási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatát célozza. A különböző kémhatás mellett a összes elemkoncentrációt kísérleti úton is meghatároztuk, és a modellszámításokkal kapott eredmények alapján értékeltük a koncentrációváltozást eredményező folyamatokat.

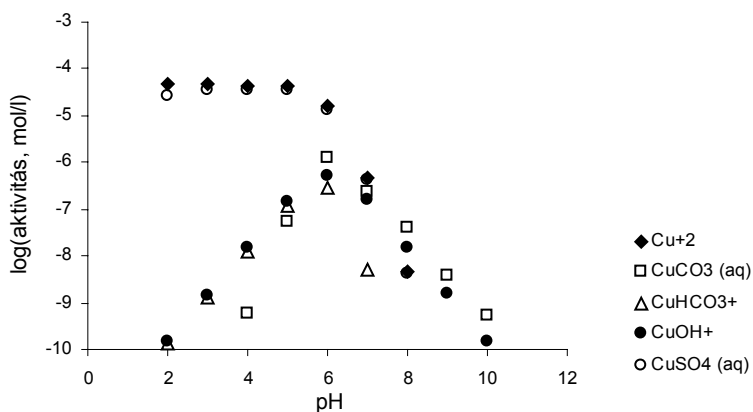
Tekintve az aktivitásértékeket a kémhatás függvényében, az A minta esetében a vizes szuszpenzióban mért erősen savas kémhatás ismeretében a pH növekedésével az összes elemkoncentráció csökkenése várható a Cd, Cu és Pb esetében, míg a Zn mint amfoter sajátságú elem esetében a semleges kémhatású oldatokban várható koncentráció-minimum.

A vizsgált modell esetében számított eredmények szerint a savas tartományban az összes koncentrációt meghatározó Cd specieszek (Cd^{2+} , $\text{CdSO}_{4(\text{aq})}$) aktivitása pH 7-ig állandó, majd lúgos tartományban aktivitásuk logaritmusuk lineárisan csökken a kémhatással. pH 8 felett az összes koncentrációt a $\text{CdCO}_{3(\text{aq})}$ határozza meg, amely a pH növekedésével állandósuló értéket mutat (27. ábra).



27. ábra: Cd-specieszek aktivitásának változása a kémhatás függvényében modell szerint;
A minta, I=0,1

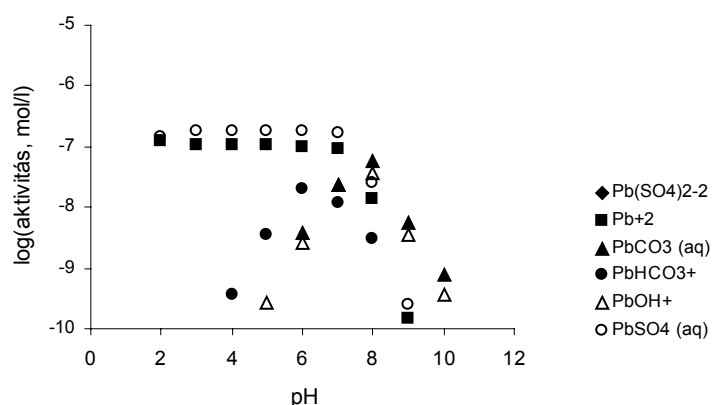
Savas tartományban az összes koncentrációt meghatározó Cu specieszek aktivitása pH 5-ig állandó (Cu^{2+} és $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$), pH 5-től aktivitásuk logaritmusuk lineárisan csökken a kémhatással. pH 6 felett az összes koncentrációt meghatározó specieszek (CuHCO_3^+ , CuOH^+) aktivitása szintén lineárisan csökken a pH növekedésével (28. ábra).



28. ábra: Cu-specieszek aktivitásának változása a kémhatás függvényében modell szerint;
A minta, I=0,1

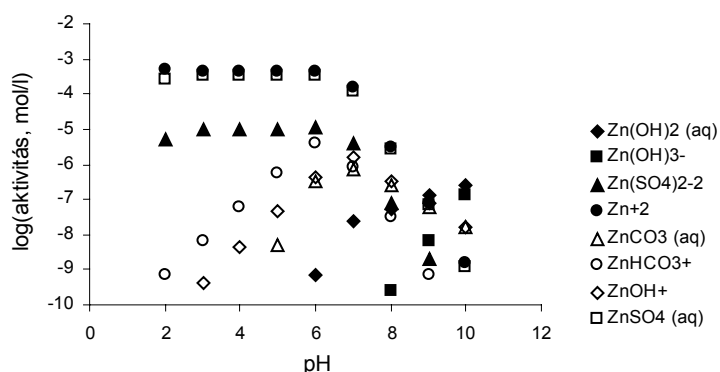
A savas tartományban összes koncentrációt meghatározó Pb specieszek (Pb^{2+} , $\text{PbSO}_{4(\text{aq})}$) aktivitása pH 6-ig állandó, majd e felett aktivitásuk logaritmusuk lineárisan csökken a kémhatással. pH 7 felett az összes koncentrációt meghatározó specieszek

($\text{PbCO}_{3(\text{aq})}$, PbOH^+) aktivitása a Cu esetében kapottakkal hasonlóan szintén lineárisan csökken a pH növekedésével (29. ábra).



29. ábra: Pb-specieszek aktivitásának változása a kémhatás függvényében modell szerint; A minta, I=0,1

A Zn esetében a savas tartományban összes koncentrációt meghatározó specieszek (Zn^{2+} , $\text{ZnSO}_{4(\text{aq})}$) aktivitása szintén állandó. pH 8 felett a kémhatást a $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ és a $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ határozza meg, melyek aktivitása a pH növekedésével nő (30. ábra).



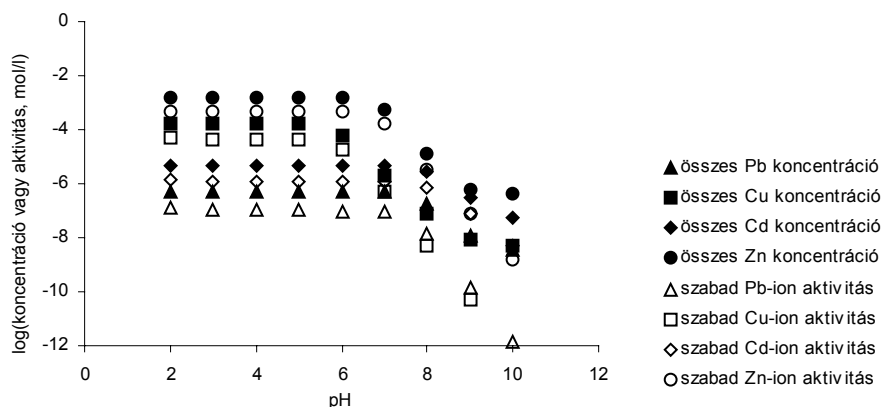
30. ábra: Zn-specieszek aktivitásának változása a kémhatás függvényében modell szerint; A minta, I=0,1

Az általunk számítások alapján megállapított domináns specieszek kisebb eltérésekkel egyeznek a HAYES és TRAINA (1998) által megadottakkal (9. táblázat), a modell tehát az elemzés szempontjából reprezentatívnak tekinthető.

A különbségek tekintetében a Cd esetében a bázikus környezetben a modell szerint jellemző speciesz a CdHCO_3^+ , aktivitásának logaritmusa ($\log(a)$) pH 9 és 10 értékeknél -10,3, illetve -11,3, míg a $\text{CdCO}_{3(\text{aq})}$ esetében ez -7,6. A Cu esetében savas közegben jelentős a szabad fémion mellett a $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ aktivitása is, pH 2 és 5 esetén $\log(a)$ -4,5, illetve -4,4, és emellett lúgos tartományban a többi specieszhez képest jelentős a CuOH^+

aktivitása, pH 9 és 10 értékeknél $\log(a)$ rendre -8,8 és -9,8. Az Pb esetében a koncentrációt meghatározó specieszekhez képest a PbHCO_3^+ aktivitása savas közegben, illetve az PbHCO_3^+ és $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ aktivitása lúgos közegben nem jelentős, $\log(a)$ rendre -11,4 (pH 2), -10,4 (pH 3); -10,5 (pH 9), -12,4 (pH 10); -9,7 (pH 9), -9,4 (pH 10). A Zn esetében a modell szerint a lúgos tartományban jellemző specieszek a $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ és a $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\log(a)$ rendre -6,8 (pH 9), -6,6 (pH 10); -8,2 (pH 9), -6,9 (pH 10), míg a ZnHCO_3^+ aktivitása nem jelentős, $\log(a)$ -9,2 (pH 9), -10,7 (pH 10).

A fémek biológiai felvehetőségét és toxicitását meghatározó szabad fémion aktivitás (PARKER és PEDLER, 1997) az összes fémkoncentrációk értékeinek változását a kémhatás függvényében a savas tartományban követi, míg a lúgos tartományban – a hidroxidok, illetve hidroxokomplexek képződése miatt – elemenként különböző mértékben eltér attól (31. ábra).



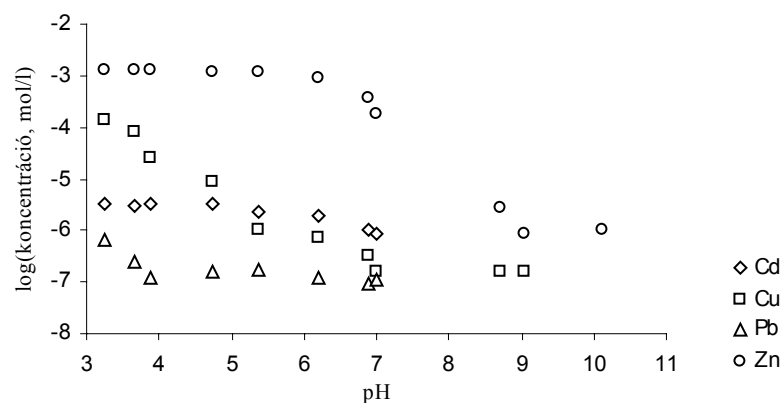
31. ábra: Összes oldott elemkoncentráció és szabad fémion-aktivitás változása a kémhatás függvényében modell szerint; A minta, I=0,1

A számított eredmények összhangban vannak például HARTER (1983) vizsgálati eredményeivel, miszerint az Pb, Cu, Cd és Zn mobilitása csak pH > 7 esetében csökken számottevően (40. táblázat). Savas tartományban az adott modellrendszerben az összes elemkoncentráció állandó, míg lúgos tartományban az elemek csapadékképződéssel történő immobilizációja nagyságrendi csökkenést eredményez.

40. táblázat: Elemek kiválásával járó oldatbeli koncentrációcsökkenés mértéke a modell szerint, összes elemtartalomra %-ban kifejezve; A minta, I=0,1

pH	Cd	Cu	Pb	Zn
6		38,5		
7		95,5		64,0
8	41,6	98,6	63,9	99,4
9	93,0	99,9	97,5	99,8
10	98,7	99,9	99,2	99,9

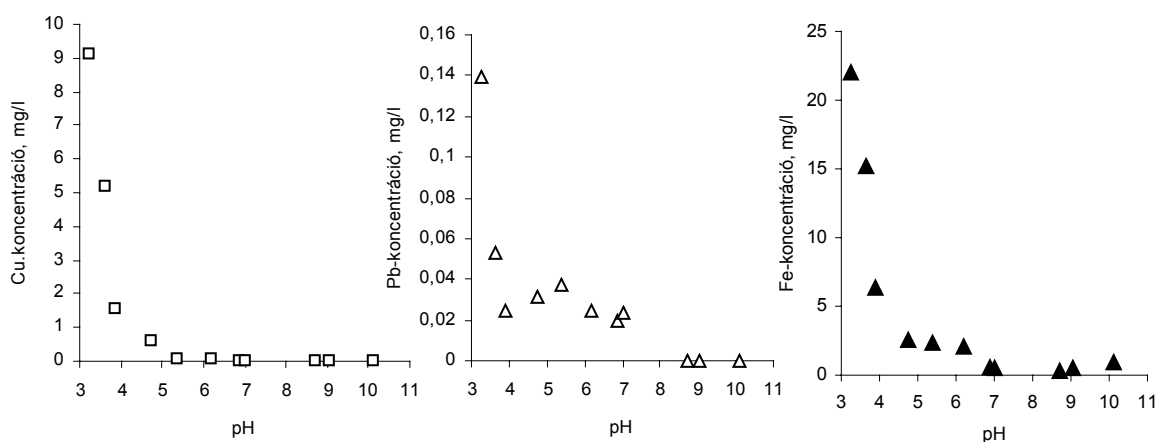
A Zn és Cd esetében a modellszámítások eredményeit alátámasztják a kísérleti úton általunk kapott adatok is, a mért és számított koncentrációértékek közel egyeznek, emellett a görbék lefutása hasonló. A mért Zn-koncentráció nagyságrendi változást pH 7 felett mutat, míg a Cd-koncentrációértékek szintén pH 7 felett adódnak kimutatási határ alattinak (32. ábra).



32. ábra: Kísérleti úton kapott összes oldott elemkoncentráció változása a kémhatás függvényében; A minta

A Cu viselkedése eltérő, a számított görbe karakterisztikájával ellentétben a mért értékek a pH növekedésével savas tartományban is csökkennek, majd állandósulnak (32. ábra).

Mivel a Cu koncentrációja azonos trend szerint csökken, mint a Fe-koncentráció (33. ábra), a számítottól való eltérés valószínű magyarázata a Cu Fe-hidroxidon való adszorpciója. Az Pb koncentráció szintén csökken pH 4-ig, ami szintén az adszorpcióval magyarázható, majd pH 7-ig állandósult értéket mutat, pH 7 alatt pedig kimutatási határ alatti (33. ábra).



33. ábra: Kísérleti úton kapott összes oldott Cu-, Pb- és Fe-koncentráció változása a kémhatás függvényében; A minta

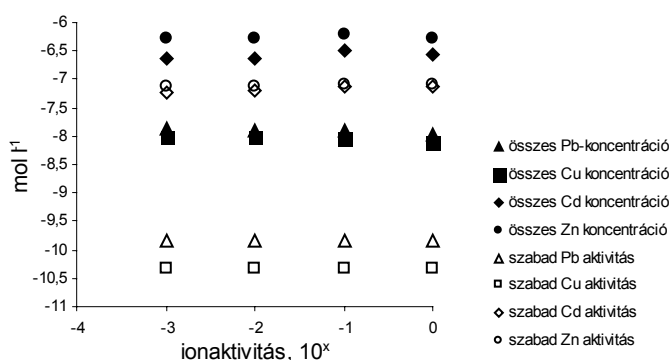
Az oldódási-csapadékképződési folyamatokat figyelembevevő számítások és az elvégzett kísérletek eredményeit együttesen értékelve megállapítható, hogy a Zn és Cd oldatbeli koncentrációját az oldódási-csapadékképződési egyensúlyok határozzák meg, míg a Cu és Pb esetében a kémhatás növekedésével kicsapódó Fe-hidroxidon való adszorpció a csapadékképződési folyamatokkal együttesen határozza meg az oldatbeli koncentrációértékeket.

A számítások szerint az *A* minta összes oldott elemkoncentrációjának csökkenését eredményező csapadékkiválás, illetve másodlagos ásványképződés során a 41. táblázatban összefoglalt szilárd fázisok jelenhetnek meg a kémhatás függvényében. Az oldat összetételét szabályozó számítással meghatározott szilárd fázisok megfelelnek a HAYES és TRAINA (1998) által megadottaknak (11. táblázat), kivételt csak az Pb képez, ahol a modell szerint a szilárd fázis hidroxidcsapadék és nem Pb-karbonát.

41. táblázat: Az *A* mintában a kémhatás függvényében kiváló szilárd fázisok modell szerint

pH	kivált szilárd fázisok
6	malachit ($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$; $\log K = -5,45$)
7	tenorit (CuO ; $\log K = 7,68$), smithonit (ZnCO_3 ; $\log K = -10,90$), hidrocinkeit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$; $\log K = 8,77$)
8-9	tenorit, smithonit, hidrocinkeit, otavit (CdCO_3 ; $\log K = -12,01$), $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($\log K = 8,15$)
10	tenorit, smithonit, hidrocinkeit, otavit, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ZnO ($\log K = 11,19$), $\text{Cd}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ($\log K = 28,4$)

Növekvő ionerősség mellett idegen elektrolitok hozzáadásakor a specieszek oldatbeli koncentrációjának növekedése jellemző adott kémhatás mellett, míg az aktivitás az ionerősség növekedésével csökken. A szimuláció idegen elektrolit hatását feltételezi, a kiindulási elemkoncentráció azonos. A szimulációs modell lefuttatásával eltérő nagyságrendű ionerősség ($I=0,001$; 0,01; 0,1 és 1) mellett kapott eredmények mind a koncentráció, mind pedig az aktivitás tekintetében igen kis mértékű változást mutatnak, és a fenti trendek nem mutathatók ki (34. ábra).



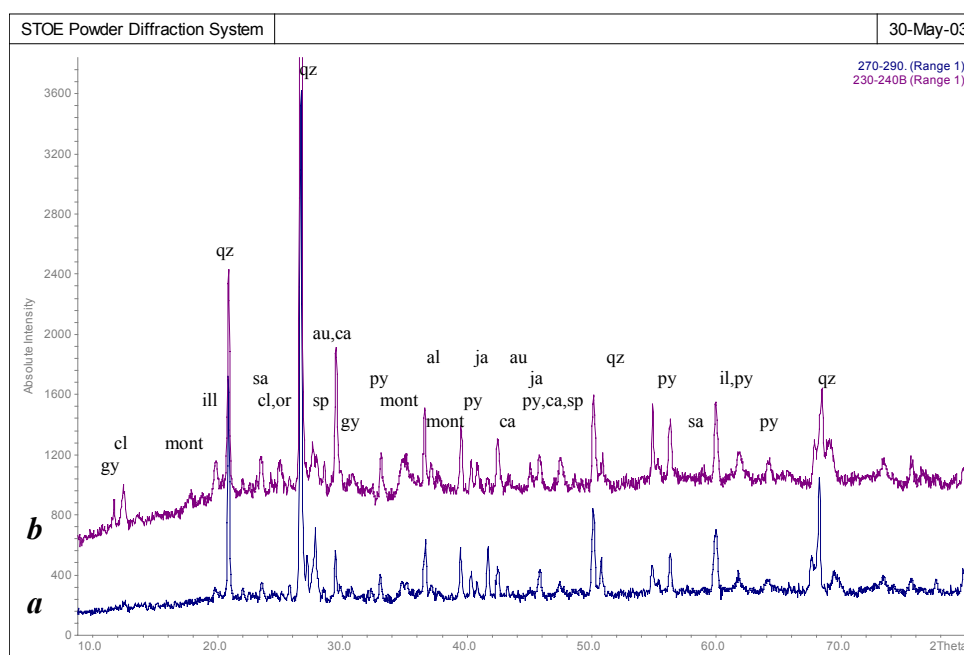
34. ábra: Összes oldott elemkoncentráció és szabad fémion-aktivitás változása az ionaktivitás függvényében modell szerint; *A* minta, pH=9

4.5. A víz hatása a nehézfémek speciációjára, migrációjára és potenciális biológiai felvehetőségére

4.5.1. Vízhatás alatt álló és háromfázisú közegek geokémiai jellemzői

A kötési formák megállapítására alkalmazható közvetlen eljárás a pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) vagy a röntgendiffrakciós (XRD) módszer (MATTIGOD et al., 1986). A közvetlen módszerek hátránya azonban, hogy nem minden esetben kellően érzékenyek, ezért az egyéb, közvetlen eljárásokkal (pl.: extrakciós eljárások) kapott eredményekkel együttesen történő értékelésük indokolt. Ugyanakkor az elsősorban talajokra kidolgozott és szabványosított extrakciós módszerek a bányameddők speciációelemzésére önmagukban szintén nem alkalmasak, az ásványtani összetétel meghatározása az eredmények értékeléséhez elengedhetetlen.

Az azonos eredetű, közel azonos mélységből származó, állandóan (**b**) és időszakosan vízhatás alatti (**a**) mintákat összevetve a röntgendiffraktogram alapján megállapítható, hogy jelentős mértékű különbség nincs ásványösszetétel szempontjából, a domináns ásványok megegyeznek (35. ábra).



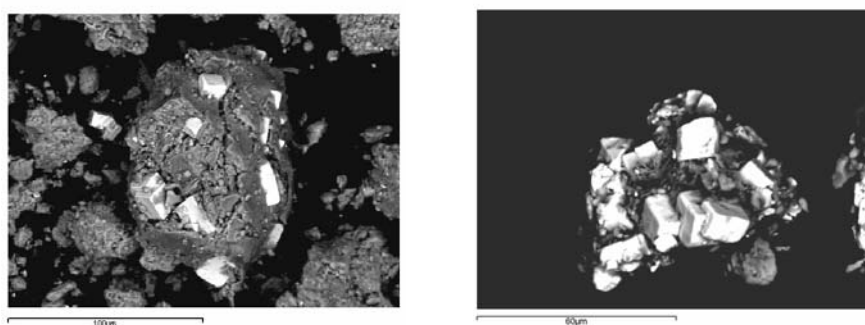
35. ábra: Az **a** (230-240 cm) és **b** (270-290 cm) minta röntgendiffraktogramja
al: albit, au: augit, ca: kalcit, cl: klorit, gy: gipsz, ill: illit, ja: jarozit, mont: montmorillonit,
or: ortoklász, py: pirit, qz: kvarc, sa: szanidin, sp: szfalerit

A minták jelentős hányada kvarc, azonosítható a pirit, továbbá a semleges kémhatást biztosító kalcit, klorit, montmorillonit, albit és illit, valamint a pirit oxidatív mállását kísérő másodlagos ásványok közül a gipsz és a jarozit.

A beszivárgó csapadék révén időszakos vízhatás eredményeként az **a** minta esetében a pirit intenzívebb oxidatív mállása várható, mint állandó vízborítás mellett, ami a

másodlagos ásványok, pl.: gipsz, jarozit, nagyobb arányú megjelenését is eredményezi, a vizsgált esetben azonban a röntgendiffraktogramok ezt nem támasztják alá meggyőzően.

A pirit mállásának sebességét meghatározza a szemcseméret (MOSES et al., 1987; STRÖMBERG és BANWART, 1999). Mivel a pirit oxidációja felületkontrollált folyamat, a vizsgált *a* és *b* bányameddő mintákban egyaránt azonosított kb. 10 µm élhosszú köbös pirit kevésbé reaktív, mint például a konglomerált forma (36. ábra).

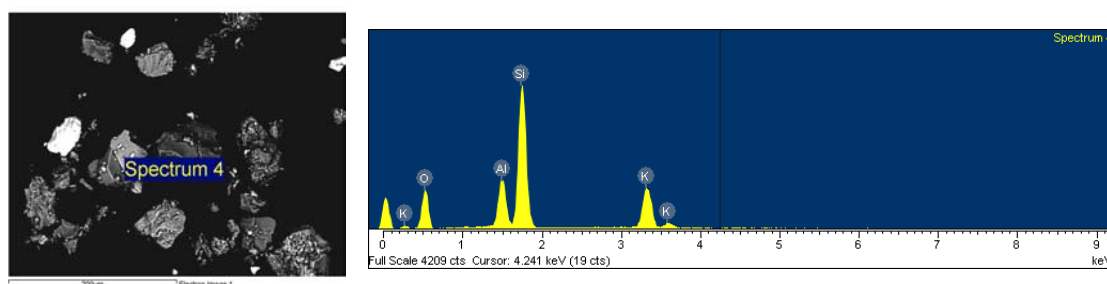


(a)

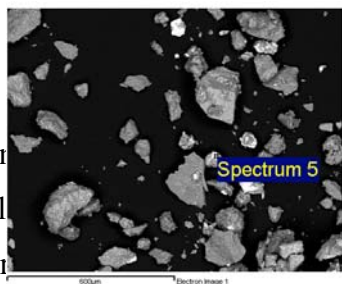
(b)

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

A SEM spektrumok alapján egyértelműen megállapítható, alátámasztva a sav-bázis pufferképesség vizsgálatának eredményeit, hogy a minták minden esetben jelentős mennyiségű K-alumíniumszilikátot tartalmaznak, továbbá azonosítható a CaCO_3 , ami a pufferképességben szintén meghatározó (37-38. ábra).

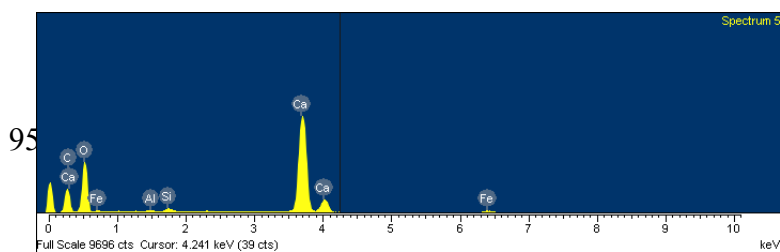


37. ábra: K-alumíniumszilikát, SEM/EDX

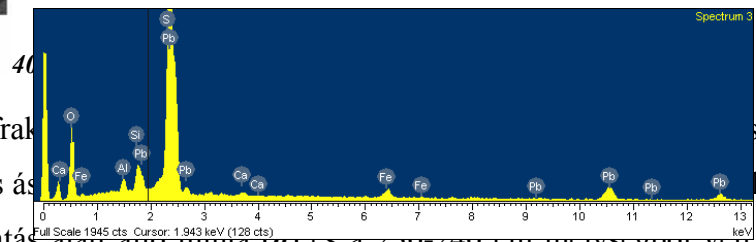
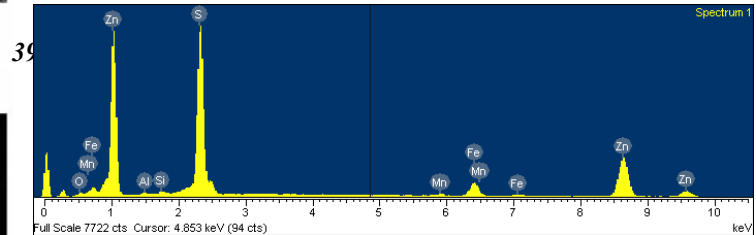
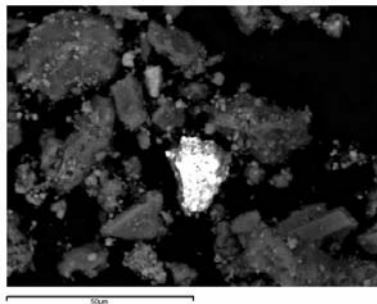
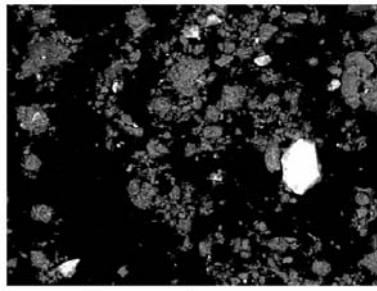


38. ábra: CaCO_3 , SEM/EDX

A pirit és szfalerit is azonosítható (39-40. ábra), amelyek málladja a piritét (KEITH és VAUGHAN, 2000). Ennek intenzitása a bányameddő felhagyását követően több mint egy évtizeddel nem tekinthető jelentősnek sem a kétfázisú, sem pedig a háromfázisú



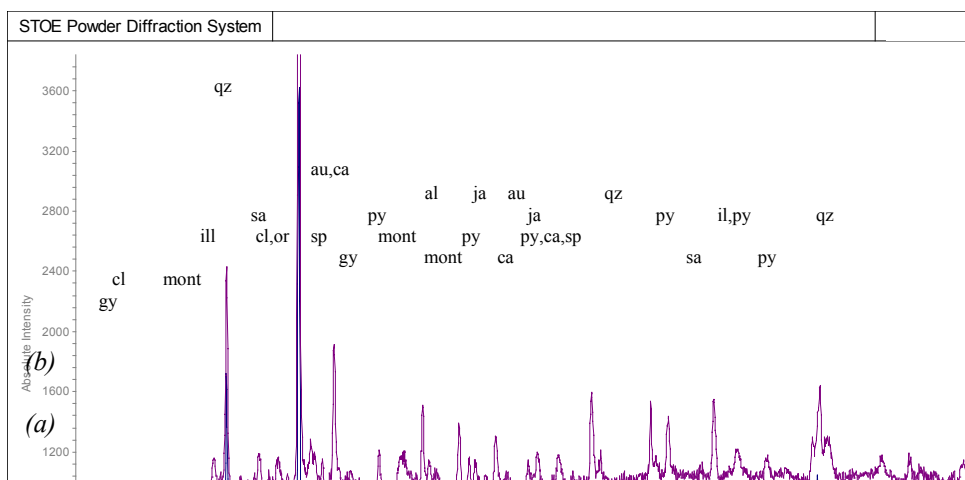
rendszerben.



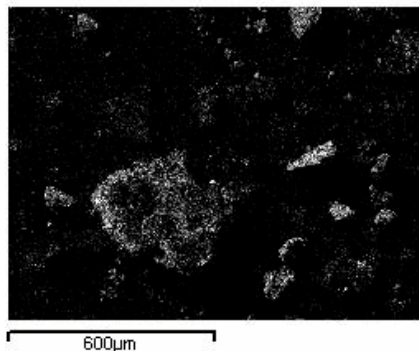
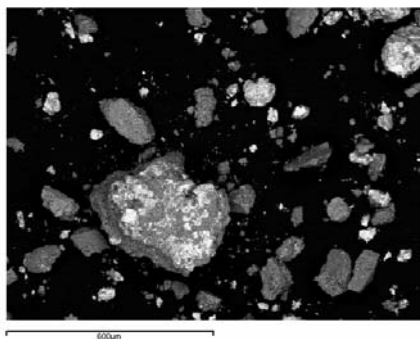
A fúrásponatok röntgendiffrakciós és energiaszórásos röntgen-spektrometria (EDS) differenciálódást, a domináns ásványok azonosítását lehetővé teszi. A fúrásból származó, időszakosan vízhatás alatt álló minta **(a)** és a 250-240 cm mélységből vett, vízhatás alatt álló minta **(b)** röntgen-spektrumát mutatja.

A példaként kiemelt **(a** fúrás, 60-70 cm) SEM felvételhez (43. ábra) tartozó elem térképek alapján (43-49. ábra) szintén azonosítható a pirit (FeS_2), a kalcium-karbonát röntgendiffrakció alapján kimutatott kalcit módosulata (CaCO_3), a kvarc (SiO_2) és a K-alumíniumszilikát, amely ortoklász módosulata az XRD alapján azonosítható.

A vas-oxihidroxid XRD alapján nem, azonban hiperspektrális felvételek elemzése alapján azonosított goethit módosulata, valamint az XRD és szintén hiperspektrális felvételek elemzése alapján azonosított jarosit szintén valószínűsíthető (TÓTH és mtsai, 2002).

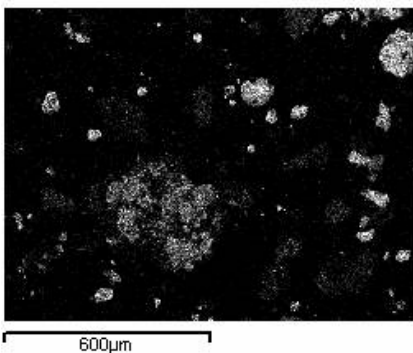
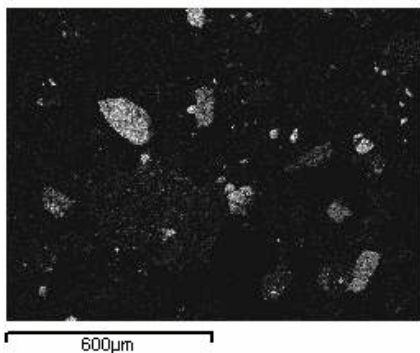


41. ábra: Időszakosan vízhatás alatt álló minta (a) és vízhatás alatt álló minta (b) XRD spektruma rendre 270-290 cm⁻¹; 230-240 cm⁻¹ mélységből; al: albit, au: augit, ca: kalcit, cl: klorit, gy: gipsz, ill: illit, ja: jarozit, mont: montmorillonit, or: ortoklász, py: pirit, qz: kvarc, sa: szanidin, sp: szfalerit



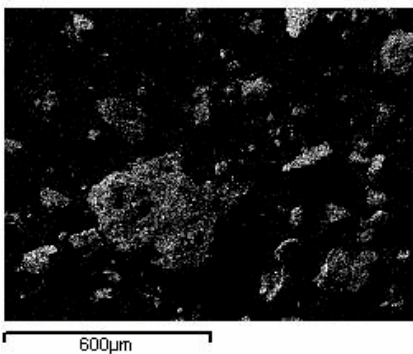
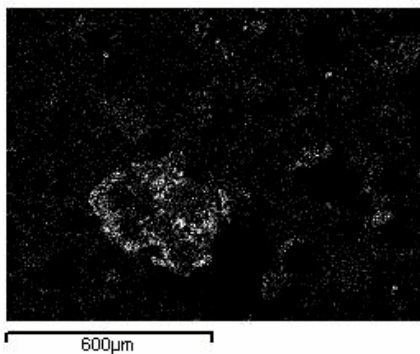
42. ábra: Elem-térképezéssel elemzett SEM felvétel, a fúrás, 60-70 cm

43. ábra: SEM térkép, alumínium



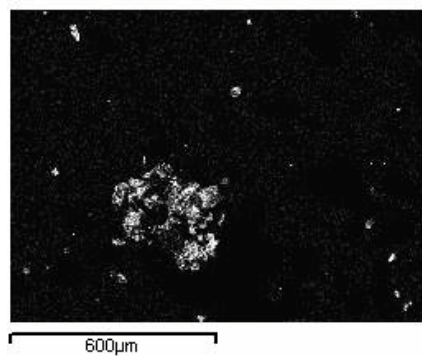
44. ábra: SEM térkép, kalcium

45. ábra: SEM térkép, vas

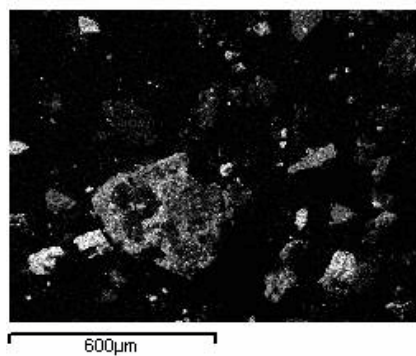


46. ábra: SEM térkép, kálium

47. ábra: SEM térkép, oxigén

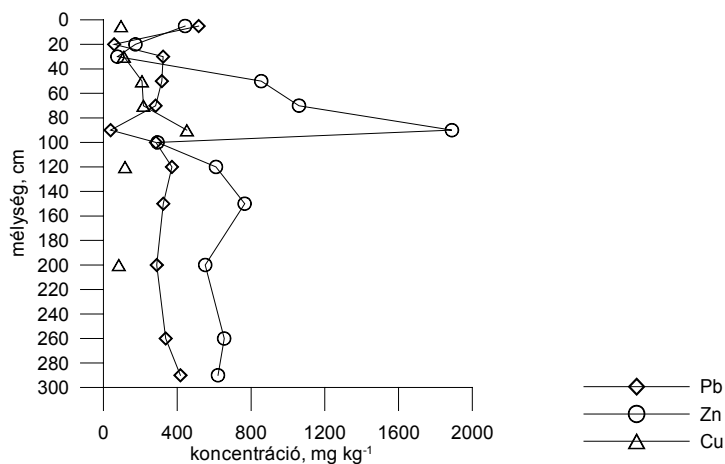


48. ábra: SEM térkép, kén

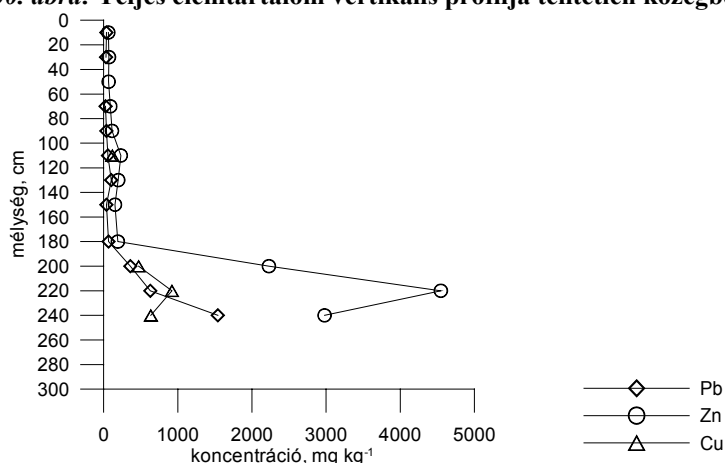


49. ábra: SEM térkép, szilícium

A teljes elemtartalom vertikális profilja azonban jelentősen különbözik az *a* és a *b* mintavételi helyek esetében. Telítetlen közegben (50. ábra) a Cu-koncentráció 50-70 cm között magas, míg a mélyebb rétegekben legtöbbször kimutatási határ alatti ($< 70 \text{ mg kg}^{-1}$). A Zn kiugró értékeket szintén 50-70 cm mélységben mutat. Az Pb-koncentráció maximuma a felső rétegben mérhető. Telített közegben a teljes elemtartalom Cu, Pb és Zn esetében is $> 200 \text{ cm}$ mélységben mutat maximumot, efeletti mélységekben ehhez képest alacsony nehézfém-koncentráció jellemző (51. ábra).



50. ábra: Teljes elemtartalom vertikális profilja telítetlen közegben



51. ábra: Teljes elemtartalom vertikális profilja telített közegben

Az összes nehézfém-tartalom a telített közegben magasabb, ugyanakkor < 200 cm mélységben a telítetlen közeg elemtartalma nagyobb. A trendek alapján a telített közegben a mélyebb rétegekbe történő lemosódás intenzitása nagyobb, ami a savas kémhatás mellett jellemző jobb vízdoldhatósággal hozható összfüggésbe.

4.5.2. Vizes fázis elemtartalma standard szerint

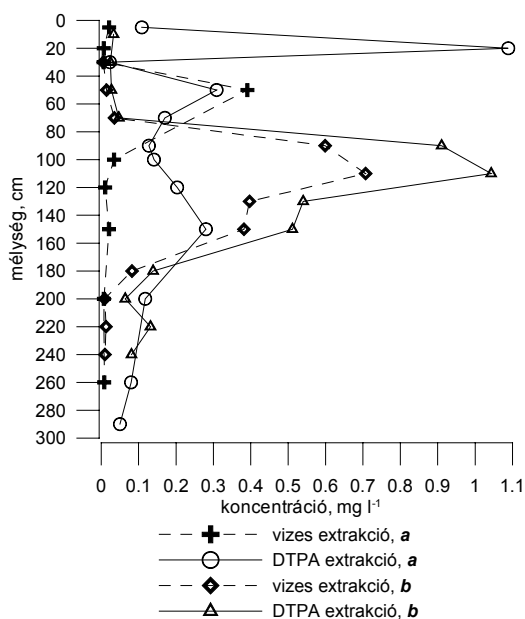
A vizes fázis elemtartalmát a Szárazvölgyi-tározó hidrológiai szempontból eltérő mértékben kitett mintavételi pontjairól származó 0-240 cm, illetve 0-290 cm mélységig vett mintái esetében a migrációs sajátosságok vizsgálata céljából elemeztük. Ez alapján – szemben az ilyen szempontból kevésbé érzékeny XRD és SEM/EDX vizsgálati eredményekkel – megállapítható, hogy azonos eredetű minta esetén az eltérő környezeti feltételek (vízhatás) eltérő migrációs sajátosságokat eredményeznek.

A Cd-koncentráció 1:2 vizes szuszpenzióban a telítetlen közegben **(a)** 50 cm mélységben mutat maximumot ($0,4 \text{ mg l}^{-1}$), míg a telített közegben **(b)** a koncentrációmaximum ($0,75 \text{ mg l}^{-1}$) 110-120 cm mélységben mérhető. 200 cm alatt a Cd-koncentráció mindkét esetben kevesebb, mint $0,02 \text{ mg l}^{-1}$ (52. ábra).

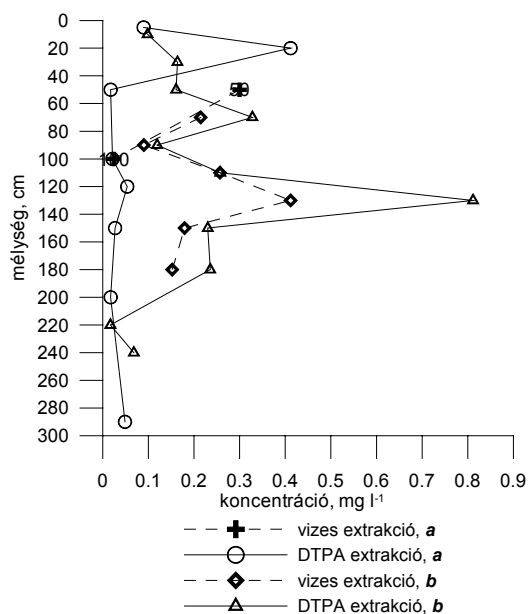
A vízdoldható Pb-koncentráció telítetlen közegben **(a)** 50-60 cm mélységben mutat maximumot ($0,3 \text{ mg l}^{-1}$), míg a telített közegben **(b)** a koncentrációmaximum ($0,42 \text{ mg l}^{-1}$) 130-140 cm mélységben mérhető. Az Pb mennyisége kimutatási határ alá csökken mindkét mintavételi helyen, a telítetlen közegben 100-110 cm, míg a telítettben 180-190 cm mélységben (53. ábra).

A vízdoldható Cu-tartalom telítetlen közegben **(a)** 40 cm mélységben mutat maximumot (6 mg l^{-1}), míg a telített közegben **(b)** a koncentrációmaximum (11 mg l^{-1}) 120-130 cm mélységben mérhető. A Cu mennyisége a telítetlen közegben 120-130 cm alatt, míg a telítettben 200-210 cm alatt $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ értékre csökken (54. ábra).

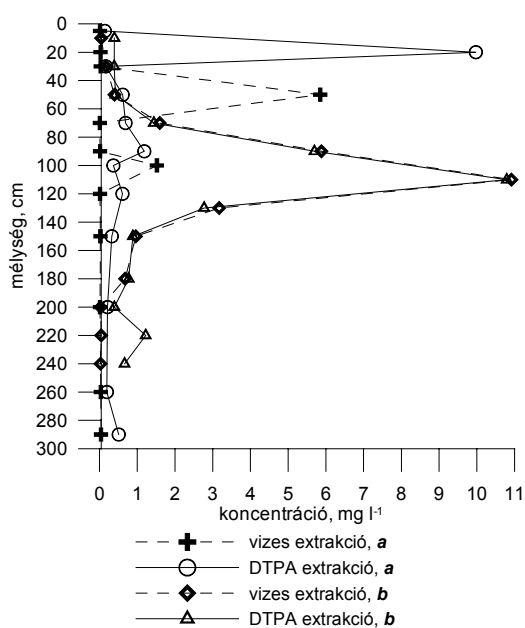
A vízdoldható Zn-koncentráció telítetlen közegben **(a)** és telített közegben **(b)** egyaránt 90-100 cm mélységben mutat maximumot, (rendre $4,9 \text{ mg l}^{-1}$ és $7,1 \text{ mg l}^{-1}$). A Zn mennyisége a telítetlen és a telített közegben egyaránt 200-210 cm alatt $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ érték alatti (55. ábra).



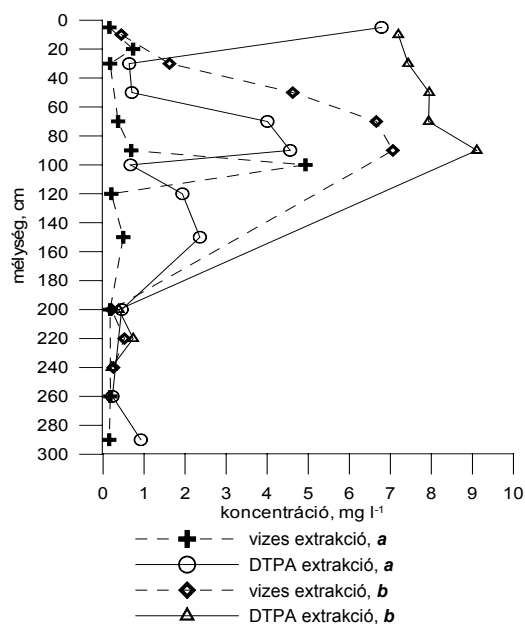
52. ábra: Cd-koncentráció vizes és DTPA extraktumban



53. ábra: Pb-koncentráció vizes és DTPA extraktumban



54. ábra: Cu-koncentráció vizes és DTPA extraktumban



55. ábra: Zn-koncentráció vizes és DTPA extraktumban

A vizes kivonatokban mérhető nehézfém-koncentráció értékek a kémhatással nem mutatnak szignifikáns korrelációt, kivéve a *b* mintákban mérhető Zn-koncentrációt ($r=-0,810$, $P<0,05$) (42-43. táblázat), ugyanakkor a 200-210 cm alatt mért ugrásszerű pH-növekedést a *b* minta esetében minden nehézfém oldatbeli koncentrációja ugrásszerű csökkenéssel követi.

42. táblázat: Vizes és DTPA kivonatok nehézfém-koncentrációi, valamint pH értékek közötti korrelációk, *r*: Spearman koefficiens, *P*: szignifikancia szint, *a* mintavételi pont mintái

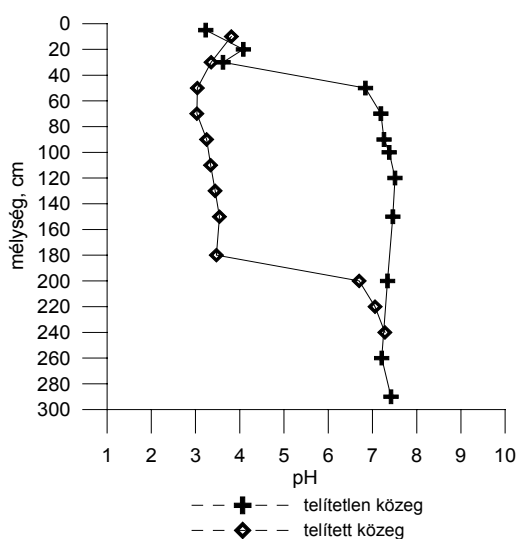
		DTPA kivonat	pH
Cd vizes kivonat	<i>r</i>	0,179	0,1140
	<i>P</i>	0,702	0,665
	<i>n</i>	7	12
Cu vizes kivonat	<i>r</i>	-0,035	-0,049
	<i>P</i>	0,914	0,880
	<i>n</i>	12	12
Zn vizes kivonat	<i>r</i>	0,164	0,182
	<i>P</i>	0,651	0,593
	<i>n</i>	10	11

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$; ** szignifikáns korreláció, $P < 0,05$

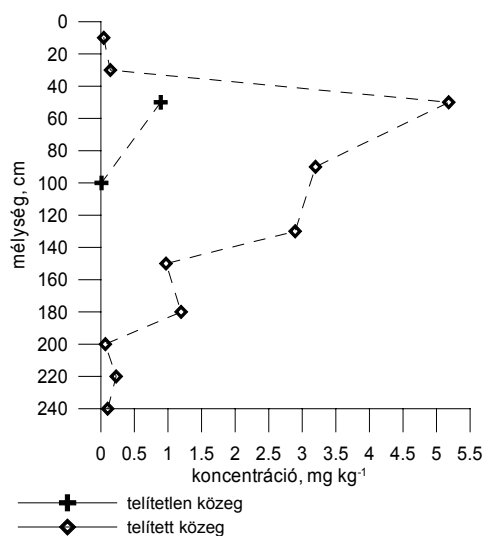
43. táblázat: Vizes és DTPA kivonatok nehézfém-koncentrációi, valamint pH értékek közötti korrelációk, *r*: Spearman koefficiens, *P*: szignifikancia szint, *b* mintavételi pont mintái

		DTPA kivonat	pH
Cd vizes kivonat	<i>r</i>	0,864*	-0,391
	<i>P</i>	0,001	0,235
	<i>n</i>	11	11
Cu vizes kivonat	<i>r</i>	0,804*	-0,727
	<i>P</i>	0,002	0,057
	<i>n</i>	12	12
Pb vizes kivonat	<i>r</i>	0,886**	-0,029
	<i>P</i>	0,019	0,957
	<i>n</i>	6	6
Zn vizes kivonat	<i>r</i>	0,929*	-0,810**
	<i>P</i>	0,001	0,015
	<i>n</i>	8	8

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$; ** szignifikáns korreláció, $P < 0,05$



56. ábra: pH vizes oldatban



57. ábra: Fe-koncentráció vizes extraktumban

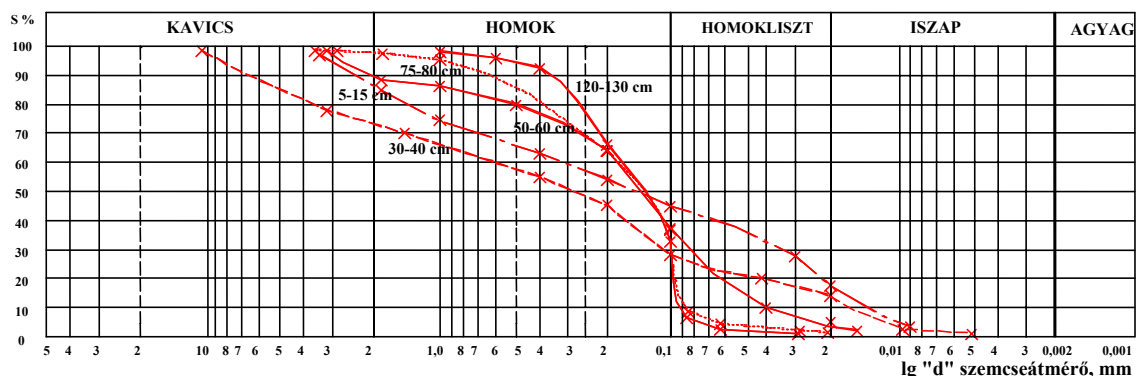
A kémhatás profil alapján zónák különíthetők el (56. *ábra*). A telítetlen közegben a felső 0-40 cm az oxidációs zóna, itt intenzív a mállás és az alumínium-szilikátok pufferhatása érvényesül. A mállással járó savas kémhatás a felszabaduló nehézfémek beszivárgó csapadékkal való mélyebb rétegekbe mosódásához vezet, magas vízdoldható nehézfém-koncentráció ennek eredményeként mérhető 50-60 cm mélységben a Fe (57. *ábra*), Cd, Pb és Cu esetében. A koncentrációmaximumok kialakulásának oka, hogy 50-60 cm mélységben neutralizációs zóna található, ez alatt a karbonát-ásványok fejtik ki pufferhatásukat. A kiváló gipsz, amelynek jelenlétét SEM/EDX vizsgálattal is igazoltuk, és jarozit másodlagos ásványok cementált réteget képeznek, ami gátolja az oxigén diffúzióját a mélyebb rétegekbe, így csökken az oxidatív mállás intenzitása (BAIN et al., 2000). Ezt az is alátámasztja, hogy a vízdoldható S koncentrációmaximum 30-40 cm mélységben kiugróan magas (68 mg kg^{-1}).

A telített közegben a kémhatás 200-210 cm mélységig savas ($\text{pH}=3,5$) és megegyezik az Al-szilikátok pufferhatásának megfelelő értékkel. 200-210 cm alatt a karbonát-ásványok fejtik ki hatásukat, itt mutatható ki a neutralizációs zóna ($\text{pH}=7,5$), ahol a vízdoldható Ca-koncentráció is maximális. 200-210 cm alatt a nehézfém-koncentráció minden esetben alacsony értéket mutat.

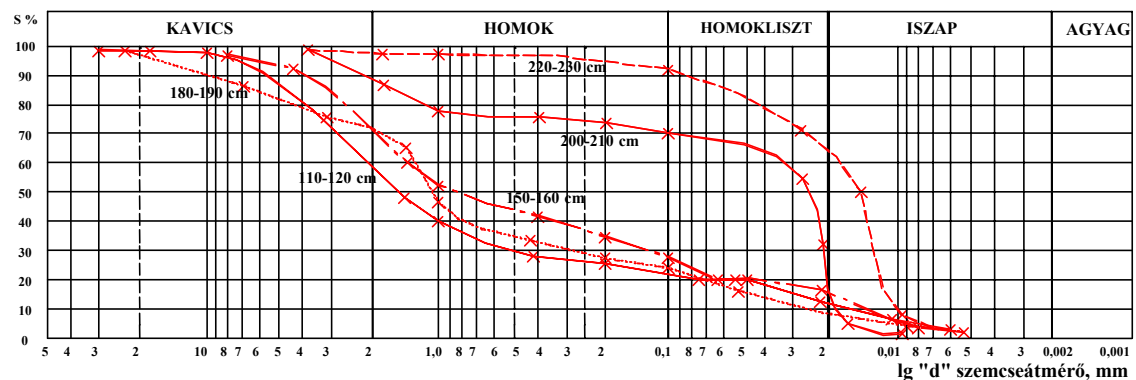
A kémhatás profil alapján feltehető, hogy a telített közegben a karbonátos ásványok közömbösítés, oldódás és kimosódás eredményeként nem kompenzálják az oxidációval járó protonképződést a felső rétegben, míg az időszakos vízhatású területen kisebb mértékű kimosódás miatt a telítetlen közegben a pufferrendszer képes fenntartani a semleges kémhatást. A telített közegben Al-szilikátok pufferhatása által fenntartott pH 3,5 mellett pedig a nehézfémek oldhatósága is nagyobb, mint semleges kémhatás mellett, ennek tulajdoníthatók a mért magasabb értékek. 200-210 cm alatt azonban mindkét közegben semleges kémhatás és ezzel együtt alacsony Fe-koncentráció mérhető, ami az oxidatív mállás kis intenzitására utal.

A szemcseméret-eloszlás vertikális profilja szintén megerősíti a zonalitás tényét. A telítetlen közegben az iszap frakció < 40 cm mélységben magasabb, mint a mélyebb rétegekben. 5-15 cm mélységben 17%, 40 cm mélységben 14%, ugyanakkor > 50 cm esetében kevesebb, mint 4%, emellett ez utóbbi minták esetében közel azonos szemcseméret-eloszlási görbék jellemzők (58. *ábra*). A telített közegben az iszap frakció kevesebb mint 18 % minden minta esetében < 210 cm mélységben, míg 220-230 cm-nél 65%. A finom homok frakció aránya ugyanakkor szintén 200-210 cm mélységben nagyobb. < 200 cm mélységben döntően a homok frakció jellemző (59.

ábra). Megállapítható, hogy a pH ugrásszerű változásával összefüggésben megnő a finomabb szemcsefrakciók aránya, ami a semleges körülmények között kicsapódó és határréteget képező vegyületeknek tulajdonítható, és akkumulációs zóna megjelenéséhez vezet.

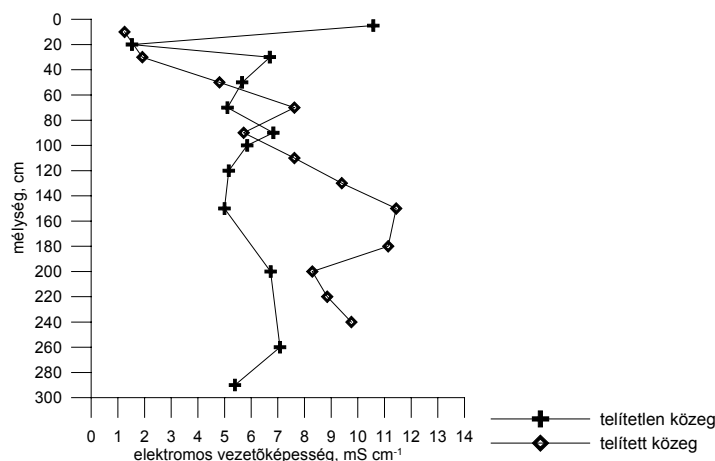


58. ábra: Szemcseméret-eloszlás különböző mélységeken telítetlen közegben



59. ábra: Szemcseméret-eloszlás különböző mélységeken telített közegben

Az elektromos vezetőképesség a vízdoldható sókoncentrációval van összefüggésben. A telített közegben a vezetőképesség maximuma (12 mS cm^{-1}) 140-150 cm mélységben van, de azt követően is változó tendenciát mutat, míg a telítetlen közegben a maximum érték ($10,5 \text{ mS cm}^{-1}$) a felszínen (0-5 cm) mérhető, majd $5-7 \text{ mS cm}^{-1}$ értéken állandósul (60. ábra). Az előbbi a savas kémhatásnak, az utóbbi a felszínközeli intenzívebb mállás, illetve a savas kémhatás okozta nagyobb mértékű oldhatóságnak tulajdonítható.



60. ábra: Elektromos vezetőképesség vizes oldatban

4.5.3. Potenciálisan hozzáférhető elemtartalom becslése DTPA kivonattal

A biológiailag felvehető elemtartalom meghatározására gyakran alkalmazott extrahálószer – az EDTA mellett – a DTPA. A DTPA általában a közel semleges és meszes talajok esetében a növények által potenciálisan felvehető mikroelem-tartalom (Zn, Fe, Mn és Cu) meghatározására szolgál, és bár például O'CONNOR szerint (1988) a Cd, valamint az Pb esetében nem mutatható ki szignifikáns korreláció a növények által felvett és az extrahált elemtartalom között, a szakirodalom széles körben egységesen alkalmazza az eredmények összevethetősége miatt. A DTPA emellett, mint komplexképző extrahálószer, a geokémiai formákra is utal.

A vizsgálatokat a Szárazvölgyi-tározó eltérő hidrológiai hatás alatt álló mintavételi szelvény mintáin végeztük el. Az eredmények szerint az *a* mintavételi ponton a DTPA-kivonható Cd maximális értéke 20-30 cm mélységben $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$, a *b* ponton 120-130 cm mélységben $1,05 \text{ mg kg}^{-1}$, 200-210 cm alatt mindkét esetben kevesebb, mint $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$. A Zn-koncentráció profil megfelel a Cd-profilnak, a maximális érték az *a* esetében $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$, a *b* esetében $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$. A Cu a telítetlen mintákban 20-50 cm mélységben $9,8 \text{ mg kg}^{-1}$, a telített mintákban 120-130 cm mélységben $10,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Az Pb-koncentráció rendre $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (20-30 cm) és $0,82 \text{ mg kg}^{-1}$ (130-140 cm). (52-55. ábra)

A DTPA kivonható nehézfém-koncentrációk maximuma megfelel a vízdoldható koncentrációmaximumoknak. Szignifikáns korreláció azonban csak a *b* mintavételi ponthoz tartozó minták esetében mutatható ki, ez esetben azonban minden vizsgált elemre. Cd esetében a korrelációs koefficiens $0,864$ ($P < 0,01$), Cu esetében $0,804$ ($P < 0,01$), Pb esetében $0,886$ ($P < 0,05$), valamint Zn esetében $0,929$ ($P < 0,01$) (41-42.

táblázat). Ennek értelmében a biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom az adott közegben a vízdoldható koncentrációértékek alapján becsülhető.

A DTPA kivonatok maximuma a vizes maximum értékekhez rendelhető mélységek felett van minden esetben, ami arra utal, hogy komplexképzővel kivonható mállástermékek jellemzőek a felső rétegben, a vízdoldható nehézfémhányad pedig kimosódik a réteghatárig.

4.6. Biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére irányuló eljárások értékelése

4.6.1. Lakanen-Erviö kivonatok

A növények által potenciálisan felvehető elemtartalom meghatározására a Lakanen-Erviö extrahálószer (LAKANEN és ERVIÖ, 1971) – többek között – Magyarországon szabvány szerint alkalmazott. Vizsgálataink az értekezés keretein belül nem terjedtek ki az extrahálószer alkalmazhatóságának elemzésére. A bányameddőn előforduló növényfajok egyedei által felvett elemtartalom és a közeg elemtartalma közti összefüggések vizsgálata további kutatás tárgyát képezi.

Figyelembe véve QUEVAUVILLER és mtsai (1996), valamint URE (1996) megállapítását, miszerint az EDTA-val extrahálható elemhányad általában jól korrelál a növények elemtartalmával a Cd, Cu, Pb és Zn esetében, vizsgálataink arra irányultak, hogy a teljes elemtartalom és a kémhatás összefüggésben van-e a Lakanen-Erviö kivonatban mérhető elemtartalommal bányameddő minták esetében is. Az *I.*, *II.* és *III.* mintavételi területeken vett mintákra vonatkozó korrelációs koefficienseket adott szignifikanciaszintek mellett a 44-46. táblázatok tartalmazzák.

Megállapítható, hogy az *I.* meddőtípus esetében a teljes Cd, Cu, Zn és S koncentrációértékek és Lakanen-Erviö kivonatok elemtartalmával erős korrelációt mutatnak. A *II.* terület mintáira nézve az Pb esetében is szignifikáns korreláció mutatható ki, míg a *III.* terület mintái esetében a Zn és S teljes és Lakanen-Erviö kivonatban mérhető koncentrációértékek kivételével minden vizsgált elemre szignifikáns a korreláció.

44. táblázat: Kémiai jellemzők (kivonatok elemtartalma és kémhatás) közötti korrelációanalízis, I. mintaterület, *r*: Spearman koefficiens, *P*: szignifikancia szint, *LE*: Lakanen-Erviö kivonat, N=20

		<i>pH</i>	<i>Cd</i> összes	<i>Cu</i> összes	<i>Pb</i> összes	<i>Zn</i> összes	<i>S összes</i>	<i>Cu LE</i>	<i>Pb LE</i>	<i>Zn LE</i>	<i>S LE</i>
<i>Cd LE</i>	<i>r</i>	0,657**	0,749*	0,086	-0,147	0,925*	-0,433	0,376	-0,086	0,798*	-0,442
	<i>P</i>	0,011	0,002	0,771	0,615	0,000	0,122	0,185	0,771	0,001	0,114
<i>Cu LE</i>	<i>r</i>	0,279	0,679*	0,911*	0,514	0,636**	0,229		0,696*	0,511	-0,046
	<i>P</i>	0,315	0,005	0,000	0,050	0,011	0,413		0,004	0,052	0,869
<i>Pb LE</i>	<i>r</i>	0,214	0,504	0,825*	0,514	0,282	0,182			0,218	-0,100
	<i>P</i>	0,443	0,056	0,000	0,050	0,308	0,516			0,435	0,723
<i>Zn LE</i>	<i>r</i>	0,550**	0,675*	0,261	0,004	0,893*	-0,289				-0,321
	<i>P</i>	0,034	0,006	0,348	0,990	0,000	0,296				0,243
<i>S LE</i>	<i>r</i>	-0,625**	-0,079	0,157	0,182	-0,229	0,889*				
	<i>P</i>	0,013	0,781	0,576	0,516	0,413	0,000				

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$; **szignifikáns korreláció, $P < 0,05$

45. táblázat: Kémiai jellemzők (kivonatok elemtartalma és kémhatás) közötti korrelációanalízis, II. mintaterület, *r*: Spearman koefficiens, *P*: szignifikancia szint, *LE*: Lakanen-Erviö kivonat, N=15

		<i>pH</i>	<i>Cd</i> összes	<i>Cu</i> összes	<i>Pb</i> összes	<i>Zn</i> összes	<i>S összes</i>	<i>Cu LE</i>	<i>Pb LE</i>	<i>Zn LE</i>	<i>S LE</i>
<i>Cd LE</i>	<i>r</i>	-0,110	0,756**	-0,049	0,610	0,720**	0,195	0,146	0,512	0,732**	0,171
	<i>P</i>	0,763	0,011	0,894	0,061	0,019	0,589	0,687	0,130	0,016	0,637
<i>Cu LE</i>	<i>r</i>	-0,251	0,624**	0,939*	0,907*	0,764*	0,778*		0,868*	0,728*	0,678*
	<i>P</i>	0,368	0,013	0,000	0,000	0,001	0,001		0,000	0,002	0,005
<i>Pb LE</i>	<i>r</i>	-0,319	0,682*	0,832*	0,932*	0,828*	0,646*			0,860*	0,485
	<i>P</i>	0,247	0,005	0,000	0,000	0,000	0,009			0,000	0,067
<i>Zn LE</i>	<i>r</i>	-0,310	0,757*	0,692*	0,864*	0,968*	0,628**				0,467
	<i>P</i>	0,261	0,001	0,004	0,000	0,000	0,012				0,079
<i>S LE</i>	<i>r</i>	-0,419	0,696*	0,617**	0,603**	0,510	0,828*				
	<i>P</i>	0,120	0,004	0,014	0,017	0,052	0,000				

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$; **szignifikáns korreláció, $P < 0,05$

46. táblázat: Kémiai jellemzők (kivonatok elemtartalma és kémhatás) közötti korrelációanalízis, III. mintaterület, *r*: Spearman koefficiens, *P*: szignifikancia szint, *LE*: Lakanen-Erviö kivonat, N=15

		<i>pH</i>	<i>Cd</i> összes	<i>Cu</i> összes	<i>Pb</i> összes	<i>Zn</i> összes	<i>S összes</i>	<i>Cu LE</i>	<i>Pb LE</i>	<i>Zn LE</i>	<i>S LE</i>
<i>Cd LE</i>	<i>r</i>	0,632**	0,854*	0,325	0,064	0,368	0,432	0,421	0,264	0,389	0,000
	<i>P</i>	0,011	0,000	0,237	0,820	0,177	0,108	0,118	0,341	0,152	1,000
<i>Cu LE</i>	<i>r</i>	0,354	0,686*	0,907*	0,625**	0,457	0,686*		0,589**	0,507	0,214
	<i>P</i>	0,196	0,005	0,000	0,013	0,087	0,005		0,021	0,054	0,443
<i>Pb LE</i>	<i>r</i>	0,139	0,450	0,700*	0,907*	0,064	0,704*			0,654*	0,071
	<i>P</i>	0,621	0,092	0,004	0,000	0,820	0,003			0,008	0,800
<i>Zn LE</i>	<i>r</i>	0,107	0,396	0,425	0,557**	0,504	0,875*				0,418
	<i>P</i>	0,704	0,143	0,114	0,031	0,056	0,000				0,121
<i>S LE</i>	<i>r</i>	-0,118	0,171	0,275	0,254	0,714*	0,450				
	<i>P</i>	0,676	0,541	0,321	0,362	0,003	0,092				

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$; **szignifikáns korreláció, $P < 0,05$

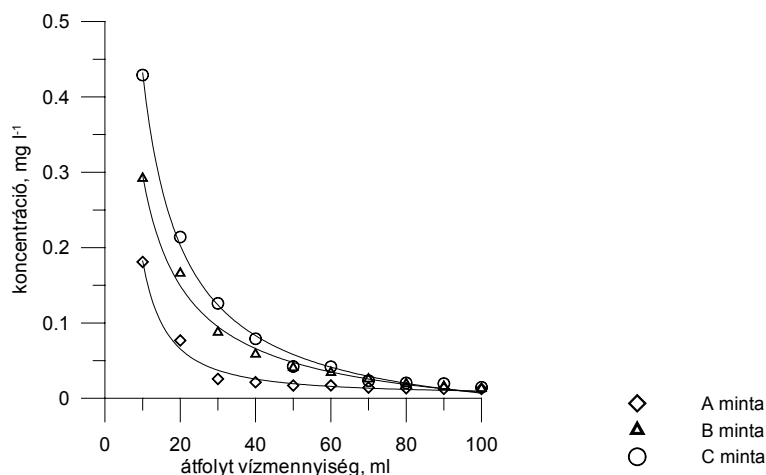
Az eredmények a mintacsoportok geokémiai sajátosságainak egységességére utalnak, ami lehetővé teszi a teljes elemtartalom ismeretében a potenciálisan felvehető elemtartalom becslését, amennyiben a Lakanen-Erviö kivonat reprezentativitása elfogadható az adott vizsgált esetekben.

4.6.2. Forróvizes frakcionált extrakció

A különböző extrahálószer alkalmazásával meghatározható nehézfém-koncentráció nagymértékben függ a vizsgált anyagok kémiai sajátságaitól, és különösen a bányameddők esetében szükséges a kivonószerekkel mért elemtartalom jelentésének többféle eljárással történő értékelése, mivel az a geokémiai sajátságaiból adódóan eltérően viselkedik a talajoktól, amelyekre a növények által felvehető elemtartalomra irányuló extrakciós eljárások elsősorban kidolgozásra kerültek.

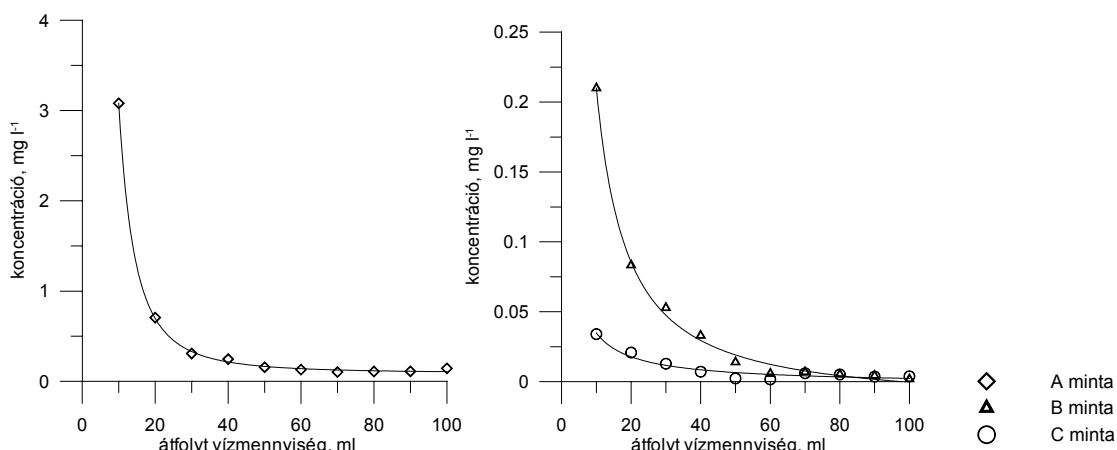
Az alapvetően talajokra kidolgozott frakcionált forróvizes extrakciós eljárás során a meddőből oldódási egyensúlyok beállása nélkül valószínű a forróvízzel mobilizálható elemtartalom kivonása. Ezt támasztja alá, hogy a talajoszlopos vizsgálatok során feltételezett matematikai összefüggés nem illeszthető a kapott adatsorokra, azaz a nehézfém-utánpótlódás oldódással vízben rosszul, illetve kinetikailag lassan oldódó vegyületekből a kísérlet időtartama alatt nem számottevő. Ez magyarázhatja azt a jelenséget is, hogy a talajoszlopos vizsgálatok során az *A* minta esetében detektálható Pb-kimosódás, míg a forróvizes extraktumban nem mutatható ki Pb.

A forróvizes extrakció során nyert frakciók Cd-koncentrációi sorrend tekintetében és nagyságrendileg is megfelelnek a talajoszlopos kísérleti eredményeknek (21. és 61. ábra).



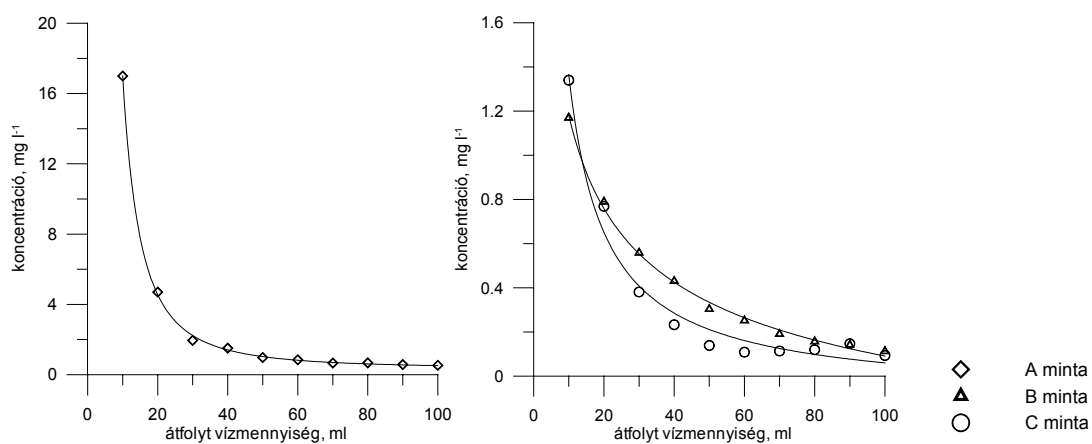
61. ábra: Cd-koncentráció a forróvizes extrakció frakcióiban

A Cu esetében szintén azonos a nagyság szerinti sorrend a talajoszlopos kísérlet eredményeivel (22. ábra), azonban az *A* minta esetében az első frakció elemkoncentrációja egy nagyságrenddel kisebb a forróvizes extrakció során, továbbá nem mutatható ki koncentrációérték állandósulás sem, ami az utánpótlódás jellegére, mértékére utal (62. ábra).



62. ábra: Cu-koncentráció a forróvizes extrakció frakcióiban

A Zn-koncentráció értékek esetében a forróvizes extrakció eredményei eltérnek a talajoszlopos vizsgálat eredményeitől. Az *A* mintából azonos nagyságrendben vonható ki Zn mindkét módszerrel, azonban a *C* minta esetében nagyságrendi eltérés tapasztalható (23. és 63. ábra). A szekvens extrakciós vizsgálati eredmények szerint a CaCl_2 -extrahálható elem mennyiség közel azonos minden minta esetében (34. táblázat), így a Zn eltérő ásványtani formája valószínűsíthető a savas *A* és a semleges *B*, illetve *C* minták között, melynek oldódási sajátságai kinetikai szempontból különbözhetnek.



63. ábra: Zn-koncentráció a forróvizes extrakció frakcióiban

A változókra formailag a Freundlich-féle deszorpciós izoterma illeszthető (29. egyenlet, 46. táblázat).

$$y = a + bx^c \quad (29)$$

46. táblázat: Együtthatók és determinációs együtthatók (29. 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

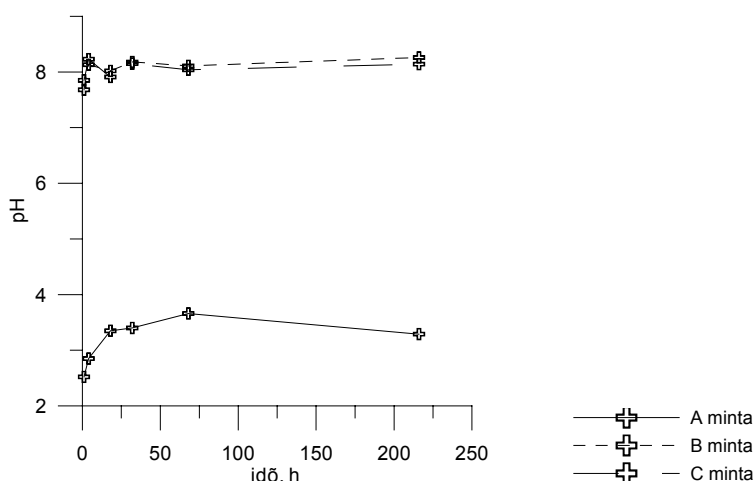
4.6.3. Na_2EDTA -val végzett lépcsős extrakció

Az EDTA-val extrahálható elemhányad általában jól korrelál a növények elemtartalmával a Cd, Cu, Ni, Pb és Zn esetében, ezért gyakran alkalmazott kivonószer pufferolt és nem pufferolt rendszerekben egyaránt.

Komplekképzők jelenlétével természetes körülmények között bányameddők esetében például a növényi borítás kapcsán kell számolni, mivel a gyökérsavak képesek a nehézfémekkel komplex vegyületeket képezni, így oldhatóságukat egyúttal növelni. A komplekképződés a nehézfém-kimosódás mértékének potenciális növelésével figyelembe veendő kockázati tényező a fitoremediációs eljárások alkalmazása során, ami a hidrológiai viszonyok optimalizálásával, a beszivárgó víz arányának csökkentésével mérsékelhető.

Ugyanakkor a komplekképző hatásának vizsgálata a kelátképző adalékokkal elősegített fitoremediációs technológiák kidolgozásakor, a fitotoxicitási küszöb megállapítása szempontjából szintén jelentős.

Az EDTA-val történő extrakciós vizsgálatoknál figyelembe vettük GHESTEM és BERMOND (1998) eredményeit, melyek szerint $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ koncentráció mellett a pH-függés már elhanyagolható. A komplekképzők hatásának vizsgálata nem pufferolt Na_2EDTA kivonószer alkalmazásával történt (ROONEY et al., 1999), koncentrációja $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. A kémhatás maximum 1 pH értékkel való növekedésének (64. ábra) hatását a 10^{-2} M savas/lúgos kezelés eredményeivel való összevetéssel vesszük figyelembe.

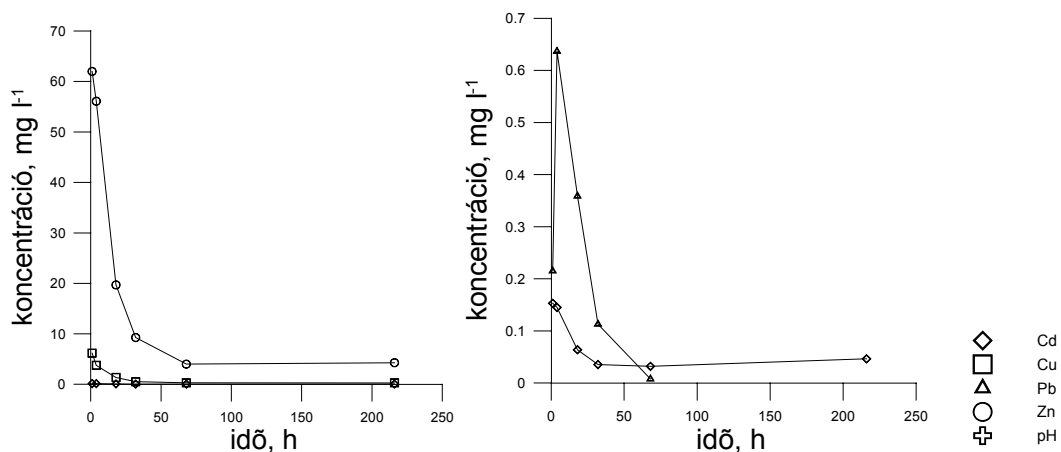


64. ábra: 10^{-2} M Na_2EDTA hatása a kémhatásra lépcsős ráztatásos vizsgálat alapján

A savas **A** minta eltérően viselkedik összevetve a semlegesnek tekinthető **B** és **C** mintával. Az első frakcióban jelentős mennyiségben kerülnek oldatba nehézfémek, azonban az idő változásával csökken a nehézfém-koncentráció. A Zn oldatbeli kezdeti koncentrációja 62 mg l^{-1} , az utolsó frakcióban $4,28 \text{ mg l}^{-1}$. A Cu koncentrációja az első

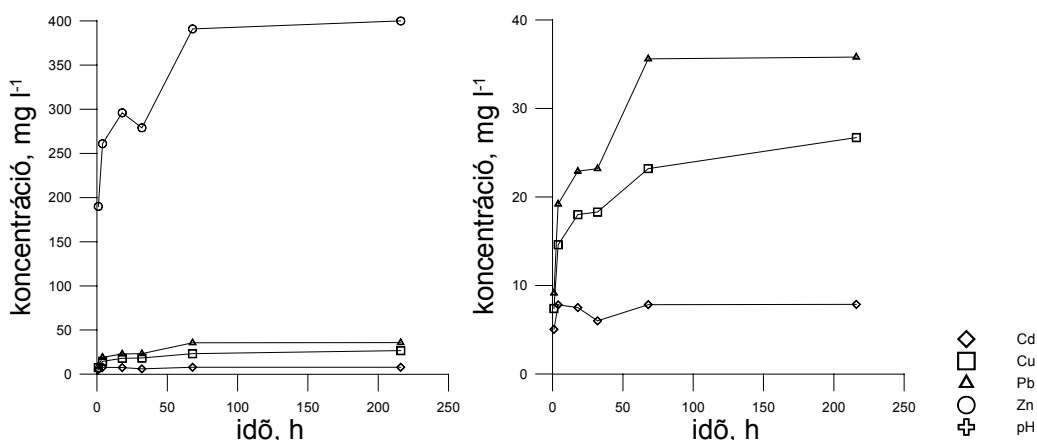
frakcióban $6,18 \text{ mg l}^{-1}$, az utolsóban $0,28 \text{ mg l}^{-1}$, a Cd esetében ez rendre $0,15 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,05 \text{ mg l}^{-1}$, míg Pb esetében $0,22 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ (65. ábra).

Az *A* minta kémhatásának és nehézfém-koncentráció változásának karakterisztikája megfelel a lúgos kezelés során kapott eredményeknek (29-30. ábra), továbbá a frakciókban mérhető nehézfém-koncentrációk nagyságrendileg is megfelelnek. Ennek tükrében 10^{-2} M komplexképző jelenlétében sem várható a bányameddőben a vizes oldatokban mért nehézfém-koncentráció nagyságához képest növekedés.



65. ábra: $10^{-2} \text{ M Na}_2\text{EDTA}$ hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, *A* minta

A *B* minta esetében telítési jellegű görbéket kaptunk, ami szerint az adott körülmények között oldatba kerülő nehézfémhányad egyensúlyi folyamatok eredményeként állandósul és az első frakcióban megjelenő nehézfém-koncentrációnál nagyobb érték mérhető. A Zn oldatbeli kezdeti koncentrációja 190 mg l^{-1} , az utolsó frakcióban 405 mg l^{-1} . A Cu koncentrációja az első frakcióban $7,40 \text{ mg l}^{-1}$, az utolsóban $26,7 \text{ mg l}^{-1}$, a Cd esetében ez rendre $5,05 \text{ mg l}^{-1}$ és $7,86 \text{ mg l}^{-1}$, míg Pb esetében $9,15 \text{ mg l}^{-1}$ és $35,8 \text{ mg l}^{-1}$ (66. ábra).

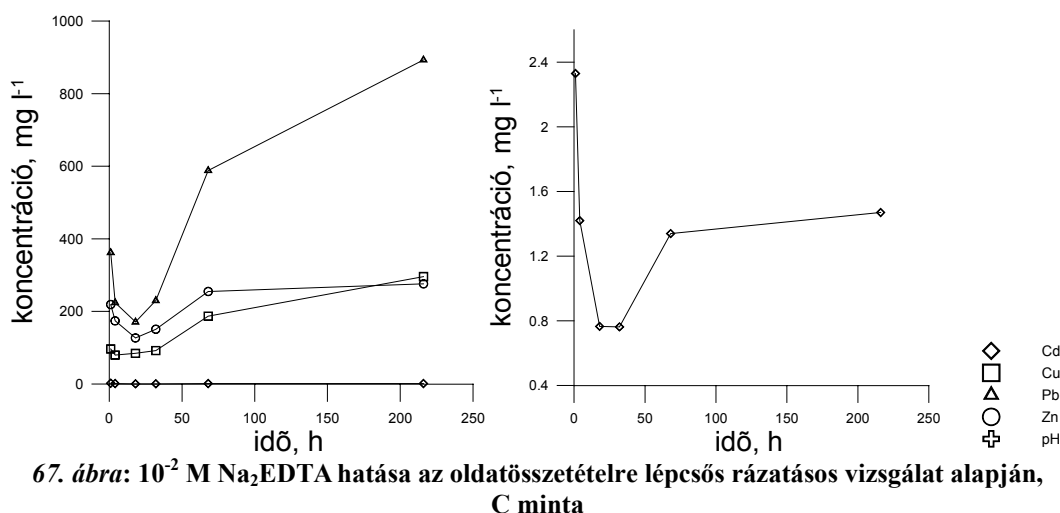


66. ábra: $10^{-2} \text{ M Na}_2\text{EDTA}$ hatása az oldatösszetételre lépcsős rázatásos vizsgálat alapján, *B* minta

A **B** mintánál a 10^{-2} M komplexképző hatására a kémhatás gyakorlatilag nem változik, ugyanakkor akár több nagyságrenddel meghaladja a frakciók nehézfém-koncentrációja a vizes, illetve savas kezelés során vizsgált frakciókban mért értékeket (30-31. ábra). A Zn, Cu és Cd esetében a koncentrációnövekedés hússzoros, míg az Pb-koncentrációja kimutatási határ alatti értékről 35 mg l^{-1} értékre nő.

A **C** mintánál szintén állandósuló koncentrációértékek mérhetők az egyes frakciókban. A Zn oldatbeli kezdeti koncentrációja 219 mg l^{-1} , az utolsó frakcióban 276 mg l^{-1} . A Cu koncentrációja az első frakcióban $96,6 \text{ mg l}^{-1}$, az utolsóban 296 mg l^{-1} , a Cd esetében ez rendre $2,33 \text{ mg l}^{-1}$ és $1,47 \text{ mg l}^{-1}$, míg Pb esetében 362 mg l^{-1} és 893 mg l^{-1} (67. ábra).

A **C** minta kémhatása a **B** meddőével hasonlóan változik, és a nehézfém-koncentráció ez esetben is akár több nagyságrenddel meghaladja a savas kezelés során kapott értékeket (33-34. ábra), a Zn és Cd esetében a növekedés egy nagyságrendnyi, a Cu esetében hatvanszoros, az Pb esetében pedig kimutatási határ alatti értékről 893 mg l^{-1} koncentrációra való növekedés mérhető.



A **B** görbe jellegét tekintve, a rövidebb időtartamú ráztatási lépcsők eredményeként oldatba kerülő anyagmennyiség növekvő tendenciát mutat egy adott értékig, ami a komplexképzők számára könnyen hozzáférhető frakciónak felel meg, majd csökkenés tapasztalható, ami a lassabban oldódó vegyületekből származó utánpótlódásnak tulajdonítható. Az utánpótlódást igazolja, hogy a hosszabb idejű ráztatás eredményeként növekvő, majd állandósuló koncentrációértékek mérhetők. A **C** mintára vonatkozó görbe jellege hasonlóan magyarázható, különbség azonban, hogy a kezdeti rövid időtartamok csökkenő koncentrációértékeket eredményeznek, azaz az oldódással járó egyensúlyi folyamatok lassabban játszódnak le, mint a **B** minta esetében.

4.7. Növényzet – nehézfém-tartalom kapcsolatrendszer elemzése

4.7.1. Bányameddő vegetációja

A bányameddőkön a vegetáció általában kevés fajból és nagyszámú egyedből áll, ami a Gyöngyösoroszi bányameddőkre szintén jellemző (KOVÁCS és TAMÁS, 2001b). A szélsőséges körülményeket tűrő fajok jelenlétével azonban idővel – a szervesanyag-tartalom növekedésével – a közeg talajtani szempontból egyre kedvezőbbé válik, ami a vegetáció átstrukturálódását is eredményezi (SIEGHARDT, 1989). Az egymást követő 3 év azonos időszakában azonosított növényfajok listáját a 48. táblázat tartalmazza (KOVÁCS és TAMÁS, 2004).

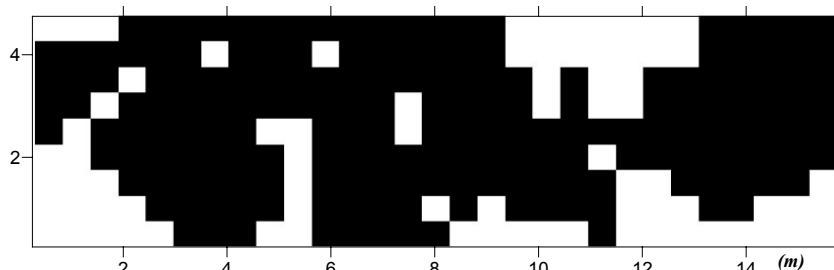
48. táblázat: A III. területen azonosított növényfajok egymást követő 3 év azonos időszakában (2001-2003. szeptember)

fajnév (latin)	fajnév (magyar)	életforma típus	T	W	R	TVK	2001	2002	2003
<i>Agropyron repens</i>	közönséges tarackbúza	G	5	3	0	GY			X
<i>Anagallis arvensis</i>	mezei tikkem	Th	6a	3	4	GY	X	X	
<i>Arrhenanthemum elatius</i>	francia perje	H	5a	5	4	TZ		X	
<i>Artemisia absinthium</i>	fehértürom	Ch-H	6	3	4	GY		X	
<i>Artemisia vulgaris</i>	feketeürom	H(Ch)	5	4	0	GY		X	X
<i>Betula pendula</i>	bibircses nyír	MM-M3	3	4	0	E		X	X
<i>Carduus acanthoides</i>	útszéli bogáncs	TH	6a	3	0	GY		X	
<i>Carex hirta</i>	borzas sás	G	5a	7	0	GY			X
<i>Centaurea jacea</i>	réti imola	H	5a	6	0	TZ		X	X
<i>Cerastium semidecandrum</i>	homoki madárhúr	Th	6a	3	0	TP		X	X
<i>Cirsium arvense</i>	mezei aszat	G	5	4	0	GY	X	X	X
<i>Conium maculatum</i>	foltos bürök	Th-TH	5a	5	3	GY	X	X	
<i>Convolvulus arvensis</i>	apró szulák	H-G	0	3	4	GY		X	X
<i>Dactylis glomerata</i>	csumós ebír	H	5a	6	4	TZ			X
<i>Daucus carota</i>	murok	Th-TH	5a	2	5	TZ			X
<i>Echium vulgare</i>	terjőke kígyószisz	TH	6a	3	0	TP	X	X	X
<i>Euphorbia cyparissias</i>	farkas kutyatej	H(G)	5k	3	4	GY		X	X
<i>Euphorbia seguieriana</i>	pusztai kutyatej	H	6k	1	4	K	X		
<i>Festuca heterophylla</i>	felemáslevelű csenkesz	H	5a	4	3	K	X	X	X
<i>Festuca pratensis</i>	réti csenkesz	H	5	7	4	E	X	X	X
<i>Fragaria vesca</i>	erdei szamóca	H	5	5	3	K	X		
<i>Lotus corniculatus</i>	szarvaskerep	H	5a	4	0	TZ			X
<i>Lupinus albus</i>	fehér csillagfűt	H					X		
<i>Medicago falcata</i>	sárkerep lucerna	H	6k	3	4	TZ			X
<i>Medicago minima</i>	apró lucerna	Th	7	2	4	TP		X	X
<i>Melandrium album</i>	fehér mécsvirág	Th-TH	5	4	0	G	X	X	X
<i>Plantago altissima</i>	magas útifű	H	5a	7	4	TZ		X	
<i>Plantago lanceolata</i>	lándzsás útifű	H	5a	4	0	TZ(K)	X	X	X
<i>Plantago major</i>	nagy útifű	H	5a	7	0	GY		X	X
<i>Plantago media</i>	réti útifű	H	5	5	0	TZ	X	X	
<i>Poa annua</i>	egynyári perje	Th-TH	0	8	0	GY	X	X	X
<i>Poa nemoralis</i>	ligeti perje	H	5	4	3	TZ			X
<i>Poa pratensis</i>	réti perje	H	5	6	0	K	X	X	X
<i>Polygonum aviculare</i>	madár keserűfű	Th	0	4	3	GY		X	X
<i>Polygonum lapathifolium</i>	lapulevelű keserűfű	Th	0	9	3	GY	X		X
<i>Potentilla reptans</i>	indás pimpó	H	0	6	3	TZ	X	X	X
<i>Prunus spinosa</i>	kökény	M	5a	3	3	TZ	X	X	X
<i>Pulmonaria officinalis</i>	orvosi tüdőfű	H	5a	6	3	K		X	
<i>Robinia pseudo-acacia</i>	fehér akác	MM	5	3	4	GY		X	X
<i>Rubus caesius</i>	hamvas szeder	H-N	5	8	4	TZ	X	X	X
<i>Silene vulgaris</i>	hólyagos habszekfű	H(Ch)	5	3	4	K		X	X
<i>Stellaria graminea</i>	réti csillaghúr	H	5	4	3	TZ		X	X
<i>Stellaria media</i>	tyúkhúr	Th-TH	0	5	0	GY	X		
<i>Taraxacum officinale</i>	pongyola pitypang	H	0	5	0	GY	X	X	X
<i>Trifolium pratense</i>	vöröshere	H	5	6	3	TZ		X	X
<i>Trifolium repens</i>	fehérhere	H						X	

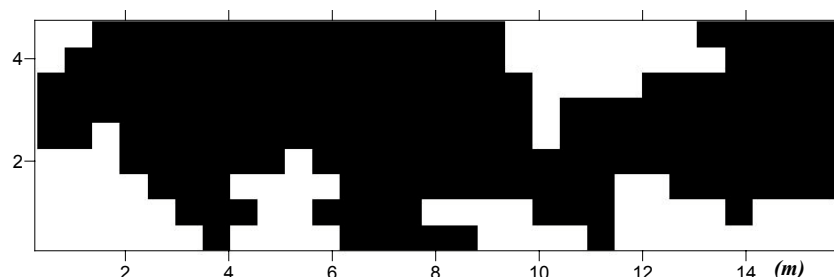
MM: fák; M: cserjék; N: félcserjék; Ch: Chamaephyta; H: Hemikryptophyta; G: Kryptophyta; HG: Hemigeophyta; TH: Hemitherophyta; Th: Therophyta; T: hőháztartás; W: vízháztartás; R: talajreakció (kémhatás); TVK: természetvédelmi értékkategória. Forrás: SIMON (1992)

A három egymást követő évben történt felmérések eredményeit jellemző Shannon-Wiener indexek⁴⁸ – rendre 0,78; 1,19; 1,07 – nem elegendőek ahhoz, hogy a diverzitásváltozás trendjére következtethessünk. Összefüggéseket csak hosszú távú monitoring alapján állapíthatunk meg, így a felmérés folytatása az adott vizsgálati területen további kutatásaink részét képezi.

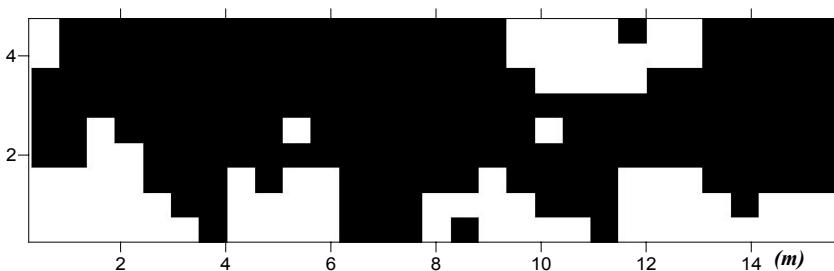
A növényzet térbeli mintázatának változása a felmérési időszak alatt nem változott számottevően, ami arra enged következtetni, hogy a növényzettel nem borított terület egységek biogeokémiai sajátosságai extrémek, nem felelnek meg az előforduló növényfajok igényeinek (68-70. ábra).



68. ábra: Vegetáció térbeli mintázata (rácsél 50 cm), 2001. szeptember (■: van növényborítás, □: nincs növényborítás)



69. ábra: Vegetáció térbeli mintázata (rácsél 50 cm), 2002. szeptember (■: van növényborítás, □: nincs növényborítás)



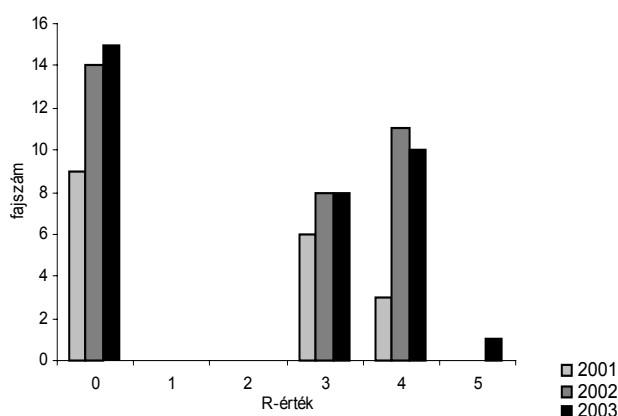
70. ábra: Vegetáció térbeli mintázata (rácsél 50 cm), 2003. szeptember (■: van növényborítás, □: nincs növényborítás)

A növényzet faji összetételét tekintve megállapítható, hogy a mérsékelt szász (W=3) és mérsékelt üde (W=4) élőhelyeket kedvelő fajok a leggyakoribbak a vizsgált területen, amelyek – ha jellemző – a közel semleges (R=3) és enyhén meszes (R=4) talajokat kedvelik. Az előforduló fajok természetvédelmi értékkategóriák szerint

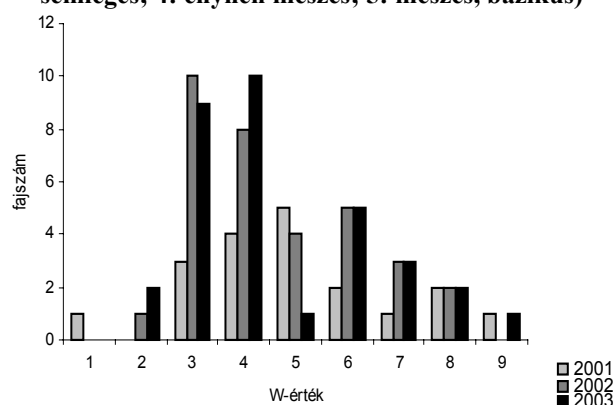
⁴⁸ $HS = -\sum_{i=1}^S p_i \log p_i$; p_i : adott faj relatív gyakorisága

dominánsan degradációra utaló gyomok (GY) és zavartűrő növények (TZ), a pionír (TP) és kísérő (K) fajok kisebb gyakoriságúak. A társulásalkotó fajok (E) csekély számából következik, hogy stabil, természetvédelmi értékkel bíró társulás a vizsgált területen nem jellemző.

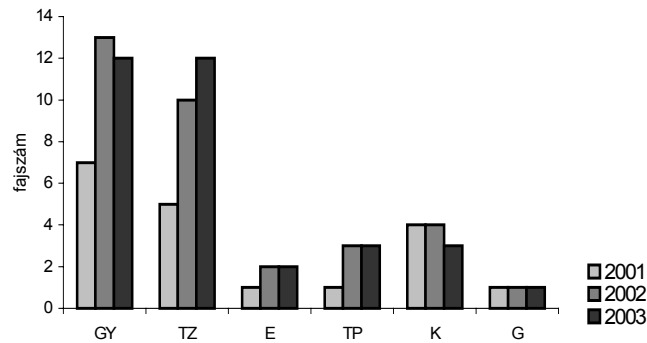
Az előforduló növényfajok R spektruma (71. ábra) alapján megfigyelhető, hogy az utóbbi két évben az enyhén meszes talajt kedvelők nagyobb arányban jellemzőek, mint a közel semleges körülményeket kedvelők, azonban trendet csak további eredmények alapján állapíthatunk meg. A vízigényre utaló W spektrum (72. ábra) szerint szabályszerű változás nem figyelhető meg, 2001-ben az üde körülményeket kedvelő fajok mutatkoztak a leggyakoribbnak, 2002-ben a mérsékeltén száraz klímát kedvelők, míg 2003-ban a mérsékeltén üde klímát kedvelők. A természetvédelmi értékkategóriák változását tekintve (73. ábra) megállapítható, hogy a gyomokhoz képest a zavartűrő fajok aránya növekvő tendenciát mutat.



71. ábra: Fajszám R-érték szerint (0: nem jellemző; 1: savanyú; 2: gyengén savanyú; 3: közel semleges; 4: enyhén meszes; 5: meszes, bázikus)



72. ábra: Fajszám W-érték szerint (0: extrém száraz; 1: igen száraz; 2: száraz; 3: mérsékeltén száraz; 4: mérsékeltén üde; 5: üde; 6: mérsékeltén nedves; 6: mérsékeltén nedves; 7: nedves; 8: mérsékeltén vizes; 9: vizes)



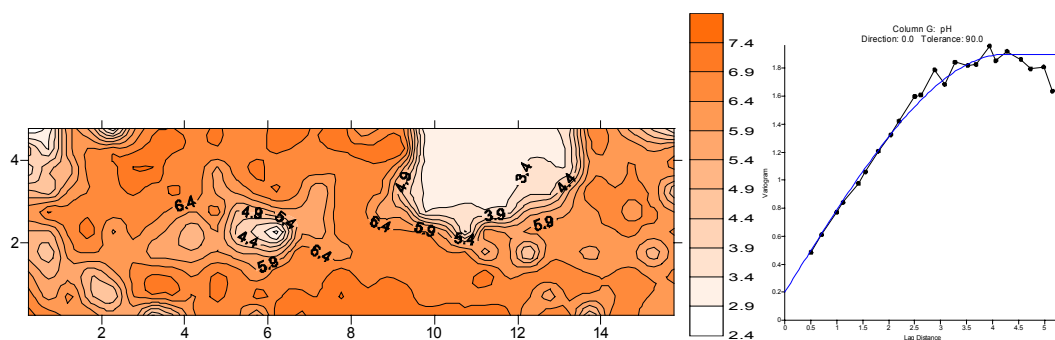
73. ábra: Fajszám természetvédelmi érték kategória szerint (GY: gyom; TZ: zavartűrő; E: társulásalkotó; TP: pionír; K: kísérő; G: gazdasági)

4.7.2. Növényzet – nehézfém-tartalom – pH térbeli összefüggéseinek vizsgálata

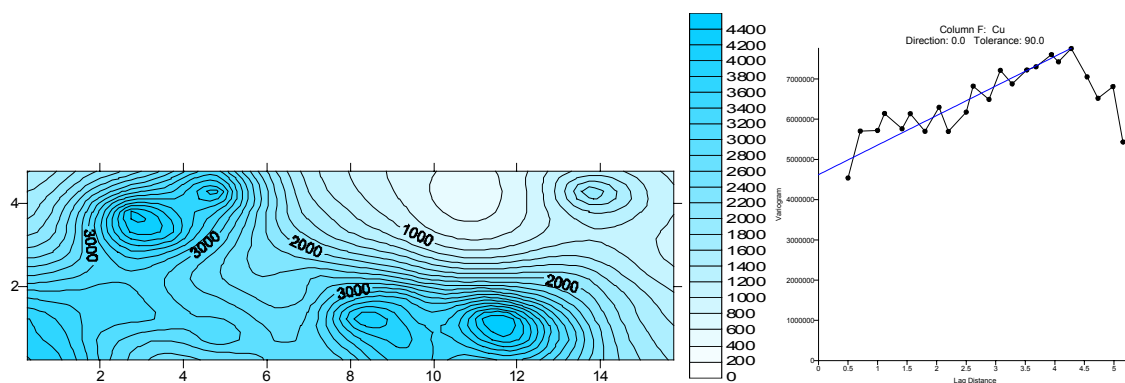
A nehézfém-koncentráció és kémhatás térbeli mintázata elemzésének célja a növényzet előfordulását meghatározó, illetve potenciálisan korlátozó paraméter(ek) (Cu-, Pb-, Zn-koncentráció, valamint kémhatás) szerepének meghatározása. A vizsgált területen a növényélettani szempontból esszenciális Cu és Zn koncentrációja igen magas, így feltételezzük, hogy toxikus hatásuk érvényesül.

Az elemzés alapját képező nehézfém-koncentráció értékek lognormális eloszlást mutatnak. A becslését célzó interpoláció a 74-77. ábrákon feltüntetett variogramfüggvényekkel történt. A tapasztalati félvariogramok alapján megállapítható, hogy a paraméterek térbeli távolsága arányos a varianciával, azaz érvényesül a Tobler-törvény. A krigeléshez használt elméleti variogram matematikai egyenletei ennek megfelelően jól reprezentálják a terület tényleges szennyezettségét (KOVÁCS és TAMÁS, 2001c; TAMÁS et al, 2002).

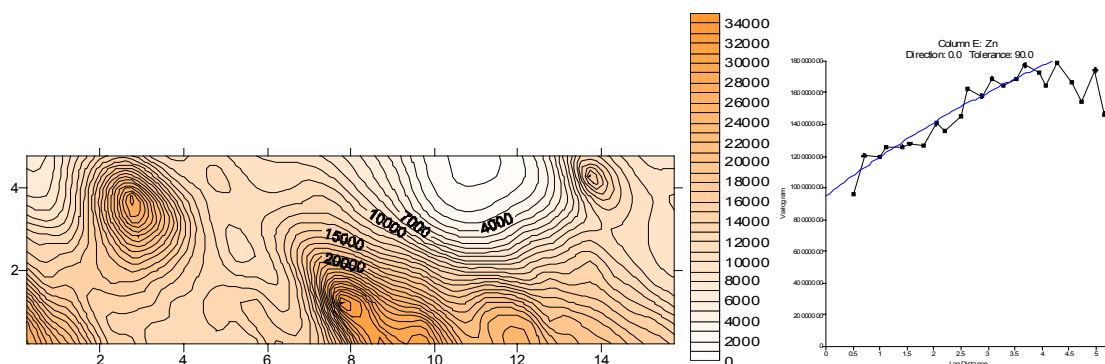
A nehézfém-koncentráció és a kémhatás értékek között az Pb esetében nincs szignifikáns korreláció, míg a Zn és a Cu esetében rendre 0,546 ($P < 0,01$) és 0,374 ($P < 0,01$) a Spearman koefficiens (49. táblázat).



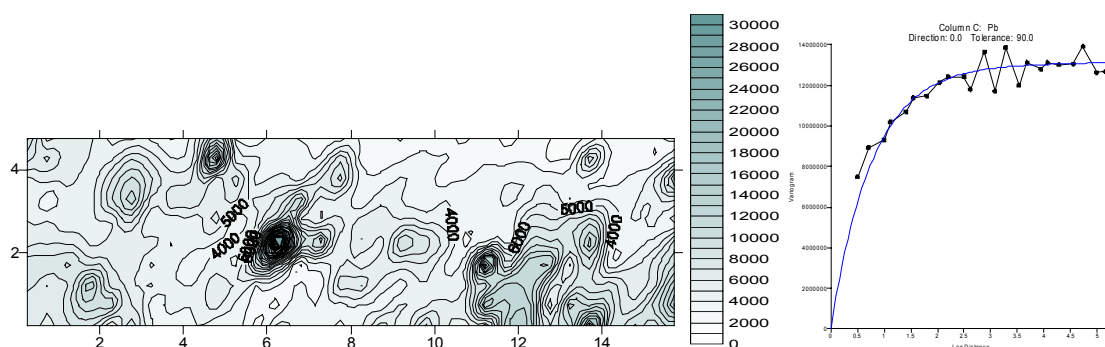
74. ábra: pH térbeli eloszlása, kísérleti és elméleti variogram



75. ábra: Cu-koncentráció (mg kg^{-1}) térbeli eloszlása, kísérleti és elméleti variogram



76. ábra: Zn-koncentráció (mg kg^{-1}) térbeli eloszlása, kísérleti és elméleti variogram



77. ábra: Pb-koncentráció (mg kg^{-1}) térbeli eloszlása, kísérleti és elméleti variogram

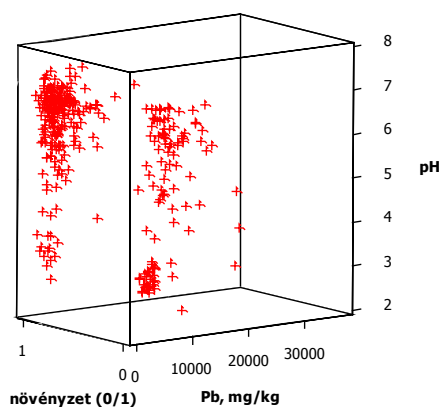
A kémhatás csökkenésével a nehézfém-koncentráció csökkenő tendenciát mutat, azaz a nehézfém-kimosódás mértéke savas körülmények között nagyobb. A pH csökkenése emellett a közegben a nehézfémek oldatbeli koncentrációjának növekedését is eredményezi, mivel az ásványi szilárd formák oldhatósága nő.

49. táblázat: Nehézfém-koncentrációk és kémhatás közötti korrelációk, r : Spearman koefficiens, P : szignifikancia szint, $N=315$

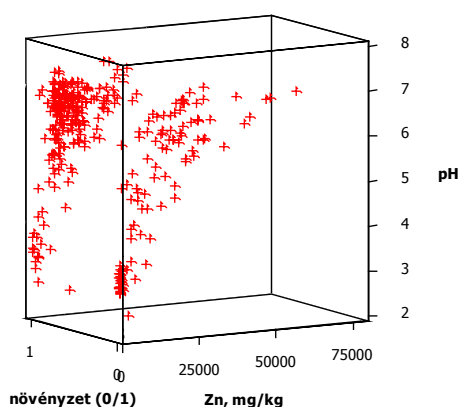
		<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>
<i>pH</i>	<i>r</i>	0,093	0,546*	0,374*
	<i>P</i>	0,098	0,000	0,000

* szignifikáns korreláció, $P < 0,01$

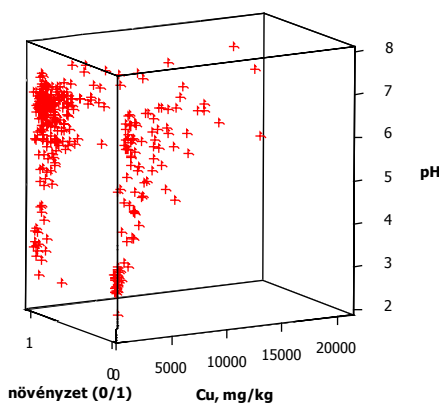
A vizsgált **III.** mintaterületen a vegetáció térbeli mintázata nem mutat függést a teljes nehézfém-koncentrációtól. H_0 érvényességének valószínűsége (P) Cu, Zn, Pb és pH esetében rendre 0,749; 0,263; 0,012 és 0,000, azaz a nullhipotézis a Cu és Zn esetében nem vethető el, az Pb esetében $P < 0,01$ mellett nem vethető el, a növényzettel fedett és fedetlen területeken mért koncentrációértékek mediánja nem tér el szignifikánsan. Az eredmény egyezik például ROBERTS és mtsai (2003) megállapításával, alapja pedig, hogy az oldatbeli koncentrációk adott pH mellett a szilárd fázis mennyiségétől független, egyensúlyban állandó értékkel jellemezhetőek az ásványi forma kontrollált rendszerekben (SALOMONS, 1995). A pH esetében a nullhipotézist azonban el kell vetni, azaz a növényborítottság szignifikánsan függ a területrészen mért kémhatástól, a növényzettel borított és nem borított populációjának statisztikai vizsgálata szerint (78-80. ábra, 50. táblázat). A megállapítások egybeesnek például WICKLAND (1989) kutatási eredményeivel (KOVÁCS és TAMÁS, 2003a).



78. ábra: Növényborítás (1: van, 0: nincs), Pb-koncentráció és pH összefüggése



79. ábra: Növényborítás (1: van, 0: nincs), Zn-koncentráció és pH összefüggése



80. ábra: Növényborítás (1: van, 0: nincs), Cu-koncentráció és pH összefüggése

50. táblázat: A növényborítás, nehézfém-koncentráció 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>Pb_{fedett}</i>	217	4739	4434-5074	4343-5198	0,0121**
<i>Pb_{fedetlen}</i>	104	5692	5099-6397	4925-6629	
<i>Zn_{fedett}</i>	217	12029	11178-12947	10922-13299	0,2625
<i>Zn_{fedetlen}</i>	104	12030	9982-14342	9470-15146	
<i>Cu_{fedett}</i>	216	1780	1600-1989	1551-2055	0,7493
<i>Cu_{fedetlen}</i>	101	1974	1551-2430	1436-2610	
<i>pH_{fedett}</i>	215	6,38	6,27-6,48	6,23-6,51	0,0000*
<i>pH_{fedetlen}</i>	101	5,19	4,95-5,65	4,88-5,79	

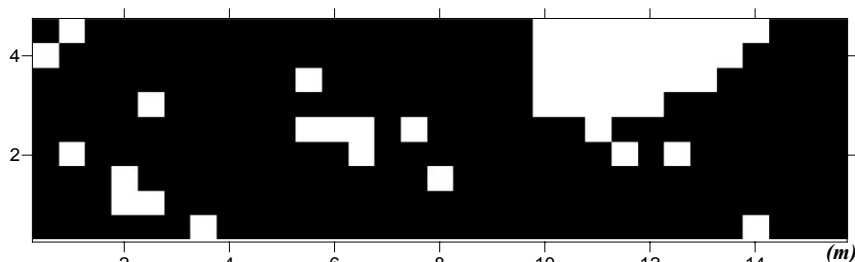
*szignifikáns $P < 0,01$; ** szignifikáns $P < 0,05$

A többszörös regresszióanalízis eredményei szintén alátámasztják, hogy a kémhatásvizonyok a meghatározóak a növényborítottság szempontjából, rámutatnak, hogy a korreláció szignifikáns ($P < 0,01$) és gyengének ítéltető (51. táblázat, 65. és 81-84. ábra), a Cu-, Zn, Pb-koncentrációt és pH értéket figyelembe vevő lineáris összefüggés esetében $r = 0,431$, míg csak a kémhatás figyelembe vételekor $r = 0,439$.

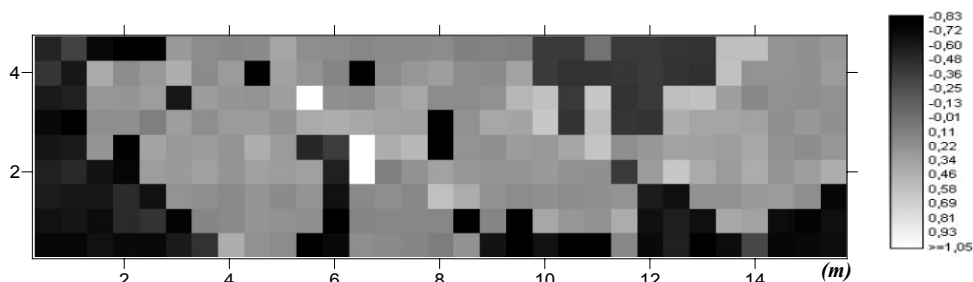
51. táblázat: A növényborítás, nehézfém-koncentráció és kémhatás regressziós összefüggései, $y(\text{előfordulás}) = a [\text{Pb}] + b [\text{Zn}] + c [\text{Cu}] + d \text{ pH} + e$; $y = 0$ vagy $y = 1$

	<i>n</i>	<i>érték</i>	<i>standard hiba</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>r²</i>
1. modell	312					0,16
<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					0,12
<i>d</i>		0,13	0,02	6,53	0,000*	
<i>e</i>		-0,086	0,12	-0,72	0,474	

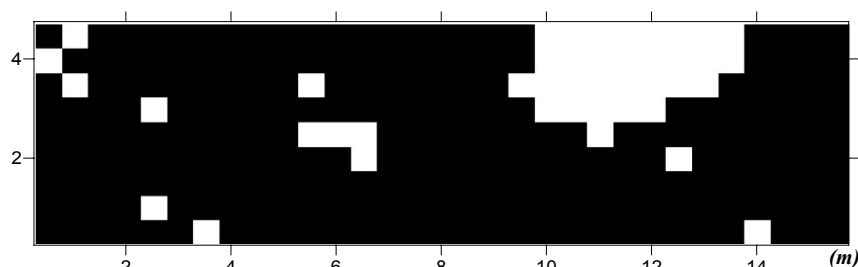
*szignifikáns $P < 0,01$; ** szignifikáns $P < 0,05$



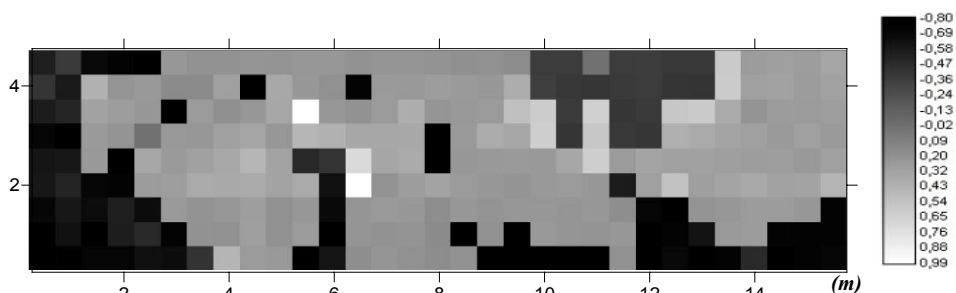
81. ábra: Előrejelzett növényborítás (2001) a nehézfém-koncentráció és kémhatás függvényében (rácsél 50 cm) (■: van növényborítás, □: nincs növényborítás)



82. ábra: Előrejelzett növényborítás (2001) hibája (maradékértékek) a nehézfém-koncentráció és kémhatás függvényében (rácsél 50 cm)



83. ábra: Előrejelzett növényborítás (2001) a kémhatás függvényében (rácsél 50 cm) (■: van, □: nincs)



84. ábra: Előrejelzett növényborítás (2001) hibája (maradékvértékek) a kémhatás függvényében (rácsél 50 cm)

A fajok számának függését tekintve cellánként a nehézfém-koncentrációtól és kémhatástól, a 2001. szeptemberi adatokból nyert eredmények szerint szintén megállapítható, hogy szignifikánsan ($P < 0,01$) a kémhatás a meghatározó paraméter (52. táblázat), azonban a korrelációs együtthatók értéke szerint nem állapítható meg lineáris összefüggés a vizsgált paraméterek és a fajok száma között.

A kémhatás természetesen nemcsak a potenciálisan toxikus elemek vízben való oldhatóságát, és így a növények által felvehető elemhányadot határozza meg, hanem egyéb fiziológiai szempontból létfontosságú talajtani jellemzőt is.

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

	<i>n</i>	érték	standard hiba	<i>T</i>	<i>P</i>	r^2
1. modell	312					0,13
<i>a</i>		-0,00001	0,00002	-0,47	0,637	
<i>b</i>		-0,00002	0,000008	-2,59	0,010**	
<i>c</i>		-0,000019	0,000036	-0,53	0,596	
<i>d</i>		0,399	0,06	6,54	0,000*	
<i>e</i>		-0,68	0,36	-1,90	0,058	
2. modell	316					0,085
<i>d</i>		0,288	0,053	5,39	0,000*	
<i>e</i>		-0,412	0,321	-1,28	0,201	

*szignifikáns $P < 0,01$; ** szignifikáns $P < 0,05$

4.7.3. Növények elemfelvétele bányameddőn

A növények hajtás- és gyökérrészében mért koncentráció értékeket összevetettük a növények gyökérzetének környezetében mért nehézfém-koncentrációval. Ez alapján

megállapítható, hogy a növény a talajban mérhető nehézfém mennyiségből mennyit képes felvenni.

A növények nehézfém-tűrő-képessége fajoként és fémeként eltérő. Fémfelhalmozó sajátosságaik vizsgálata alapján az eredmények azt mutatják, hogy az általunk vizsgált növényfajok nagy nehézfém-tűrő-képességűek, amelyek emellett – a fitoextrakció szempontjából fontos – nehézfém-akkumuláló sajátosságot mutatnak (53. táblázat).

A GUERRERO és OLIVERA (1999) által közölt besorolás alapján (54. táblázat) megállapítható, a magas nehézfém-koncentrációval jellemzett bányameddőről származó vizsgált növényfajok magas koncentrációértékekkel jellemezhetők az elemzésbe bevont nehézfémek tekintetében, ami megfelel DJINGOVA és mtsai (1993) szintén Pb- és Zn-tartalmú bányameddőn végzett vizsgálati eredményeinek. Kiemelhető azonban az egynyári perje, amelynek az Pb-akkumuláló sajátsága jelentős, míg a Zn- és Cu-felvétele kisebb mértékű a magas közegbeli koncentráció ellenére is. E megállapítás összhangban van az AKSOY és mtsai (1999) által találtakkal.

53. táblázat: Összes nehézfém-tartalomra nézve felhalmozott mennyiségek átlag- és szórásértékei az egyes fajok vizsgált egyedei (N=5) esetében, mg kg⁻¹ szárazanyag-tartalomra

	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>
mezei tikkász (<i>Anagallis arvensis</i>)				
közeg	1580±155	5968±160	4278±120	*
hajtás	208±107	2722±156	485±140	17,1±5,8
gyökér	1195±961	7951±2846	3206±118	43,3±5,5
terjőke kígyószisz (<i>Echium vulgare</i>)				
közeg	607±130	18496±305	6099±185	*
hajtás	205±45	1224±396	348±195	10,5±6,3
gyökér	130±108	1611±582	363±300	9,3±3,9
lándzsás útifű (<i>Plantago lanceolata</i>)				
közeg	1828±165	16192±280	7699±200	*
hajtás	144±189	738±542	218±210	8,0±5,2
gyökér	152±139	1179±228	285±91	14±5,9
hamvas szeder (<i>Rubus cerasius</i>)				
közeg	2080±170	13888±270	4329±110	*
hajtás	42±28	860±354	109±90	5,9±0,32
gyökér	107±33	1340±362	263±126	14±3,5
egynyári perje (<i>Poa annua</i>)				
közeg	1369±150	7724±180	4057±125	*
hajtás	9,6±8,4	104±37	273±172	1,4±0,86
gyökér	27±15	138±61	497±613	2,8±2,0

* NITON terepi hordozható röntgenfluoreszcenciás spektrométerrel nem mérhető

54. táblázat: Növények leveleire jellemző normális és attól eltérő nehézfém-koncentráció értékek (GUERRERO és OLIVERA, 1999)

<i>elem</i>	<i>alacsony koncentráció (mg kg⁻¹)</i>	<i>normál koncentráció (mg kg⁻¹)</i>	<i>magas koncentráció (mg kg⁻¹)</i>	<i>hiperakkumulátorokra jellemző koncentráció (mg kg⁻¹)</i>
Zn	5 - 20	400	2000	10000 - 50000
Cd	0,03 - 0,1	3	20	100 - 3000
Pb	0,01 - 0,1	5	100	1000 - 8000
Cu	1 - 5	25	100	1000 - 12500

Ennek megfelelően, figyelembe véve a magas nehézfém-koncentrációjú területeken található nagy fémtűrőképességű növényekre BAKER (1981) által javasolt két alapmechanizmust megállapítható, hogy az egynyári perje kivételével a vizsgált fajok mind mutatnak Pb-, Cu-, Zn- és Cd-akkumulációs hajlamot. Az egynyári perje csak az Pb esetében mutat akkumuláló jelleget (KOVÁCS et al, 2002).

A gyökér- és hajtásrész külön történt vizsgálatával meghatározható a nehézfém-feldúsulás helye. A transzlokációs sajátságok nagyobb mértékű differenciálódást mutatnak, mint az akkumulációs tulajdonságok. Az átlagos koncentrációértékeket figyelembe véve a mezei ticszem, a lándzsás útifű és a hamvas szeder a vizsgált nehézfémeket nagyrészt a gyökérzetében akkumulálja. A terjőke kígyószisz ezzel szemben a hajtásrészben akkumulálja az ólmot, rezet és kadmiumot, és a cink esetében is közel azonos mértékű a gyökérzetben és hajtásrészben felhalmozott Zn-koncentráció. Az egynyári perje minden vizsgált nehézfémet elsősorban a hajtásrészében akkumulál (55. táblázat).

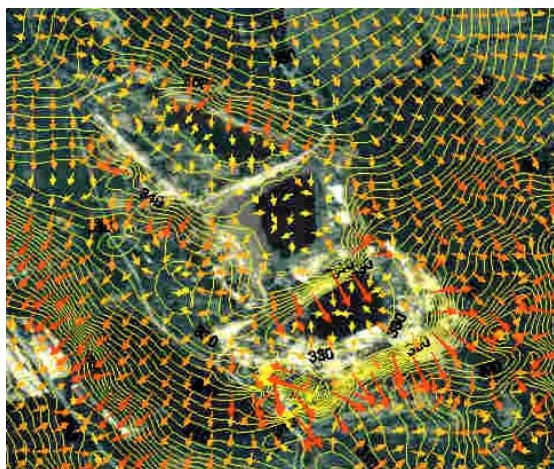
55. táblázat: Hajtás/gyökér nehézfém-koncentrációk átlagos aránya és szórása az összes egyedet (5) tekintve

<i>faj</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>
mezei ticszem (<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 ceasius</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

4.8. Erózió okozta anyagmozgás, növénytakaróval való fedés szerepe az erózióvédelemben

Az erózió elleni védelem a növényzettel való betelepítést követően megvalósul, a beszivárgással történő szennyezőanyag-terjedés azonban csak az éghajlattól függő mértékben csökkenthető. Vizsgálataink során a kísérleti terület domborzati, hidrológiai és geológiai adottságait figyelembe véve eróziómodellezéssel vizsgáltuk a nehézfémek vízerózió útján történő migrációja okozta környezeti kockázatot, és megbecsültük a különböző lejtőkategóriák, valamint növényborítottság mellett és hiányában jellemző anyagmozgást, és a potenciálisan lemosódó nehézfémhányadot. A modell alapját a Szárazvölgyi-tározó képezte, a meddő anyaga a modell bemenő adatigényének megfelelően elemzésre került. A Szárazvölgyi-tározó lefolyásviszonyai, és így az eróziós nehézfém-migrációval veszélyeztetett területrészek az általunk létrehozott

domborzati térkép alapján ítélték meg (85. ábra) (TAMÁS és KOVÁCS, 2003; BURAI et al., 2004).



85. ábra: A Szárazvölgyi-tározó lefolyásviszonyai domborzati térkép alapján

A meddőanyag-veszteség (E , $[t\ ha^{-1}\ év^{-1}]$) számítását a Smith-Wischmeier összefüggés (30. egyenlet) alapján végeztük:

$$E = R \times K \times LS \times C \times P \quad (30)$$

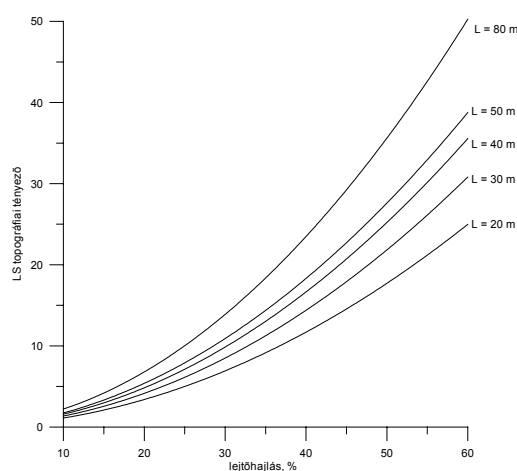
ahol R a csapadékviszonyokat figyelembevevő eróziós tényező, K az erodálhatósági tényező, P a talajművelési tényező, C a „növénytermesztés és gazdálkodás” tényezője, LS pedig a topográfiai tényező. Az R értéke $146,25\ t\ ha^{-1}\ év^{-1}$, a számított eróziós index (EI) 0,65-szöröse, ami az adott terület éghajlati adottságai mellett $225\ t\ ha^{-1}\ év^{-1}$. A K értéke bányameddők esetében az elhanyagolható humusztartalom, a gyakran finom szemcsés szerkezet, ugyanakkor közepes, közepesen gyors víznyelőképesség miatt viszonylag alacsony értéknek adódik. A veszteségi értékeket $K = 0,05; 0,1; 0,2$ mellett határoztuk meg. A Szárazvölgyi-tározó esetében a felszínen átlagosan a szemcseméret 5,82 %-a $100\ \mu m$ alatti, míg a $100\ \mu m$ és $2\ mm$ közötti 53,12 %-ban ($N = 30$), ami az őrléses-flotációs technológiából adódik (56. táblázat). A humusztartalom átlagosan 0,2 %, a szerkezet finom szemcsés, valamint az anyag a vízvezető-képességének ($k \sim 10^{-5}\ m\ s^{-1}$) megfelelően közepes víznyelő-képességű, így a K értéke 0,05-nak adódik.

56. táblázat: Statisztikai adatok az éves átlagos meddőveszteség számításához

statisztikai mutatók	szemcseméret, %		lejtőszög, fok	lejtőhossz, m
	<100 μm	100 μm - 2 mm		
átlag	5,82	53,1	28,2	39,0
standard hiba	0,89	2,65	1,93	2,59
medián	4,93	53,4	32,3	44,1
szórás	3,20	9,57	9,04	12,1
variancia koefficiens	3,20	9,57	9,04	12,1
elemzett mintaszám	30	30	22	22

A P értéke 1, mivel a bányameddők esetében talajművelésről nem beszélhetünk. Az LS értéke a meddők esetében nagymértékben változhat, jellemzően a rövidebb lejtőhosszak, és a nagyobb lejtőszögek fordulnak elő a Szárazvölgyi-tározó esetében is (56. táblázat). Ennek megfelelően a klasszikus talajeróziós értékpárokat nagyobb lejtőszögekre is extrapoláltuk ($r^2 = 0,99$) (86. ábra).

A növénytakaróval való fedés szempontjából figyelembe veendő a C tényező, amelyet a telepítésre kerülő növényfajok határoznak meg (57. táblázat). Az 58-60. táblázatok a C tényező erodált anyagmennyiségre gyakorolt potenciális hatását számszerűsítik, azaz adott K erodálhatósági tényező mellett, a lejtőhossz és lejtőszög ismeretében megbecsülhető az egyes növénytakaró erózióvédelemben betöltött szerepének nagyságrendje, hatásfoka.



86. ábra: Különböző lejtőhosszúsághoz és hajlásszöghöz tartozó extrapolált LS értékek

57. táblázat: C értékek védőhatás szerint

telepített növények típusa védőhatás szerint	C
fás ültetvények	0,6
jó védőhatású lágyszárú növények	0,01-0,05
közepes védőhatásúak	0,1
gyenge védőhatásúak	0,1-0,3
rossz védőhatásúak	0,3-0,6
növényborítás nélkül	1

58. táblázat: Meddőanyag-veszteség [$t\ ha^{-1}\ év^{-1}$], $K = 0,05$

C	LS	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45
0,01		0,15	0,37	0,73	1,10	1,46	1,83	2,19	2,56	2,93	3,29
0,05		0,73	1,83	3,66	5,48	7,31	9,14	10,9	12,8	14,6	16,5
0,1		1,46	3,66	7,31	10,9	14,6	18,3	21,9	25,6	29,3	32,9
0,2		2,93	7,31	14,6	21,9	29,3	36,6	43,9	51,2	58,5	65,8
0,5		7,31	18,3	36,5	54,8	73,1	91,4	109	127	146	164
1		14,6	36,6	73,1	109	146	182	219	255	292	329

59. táblázat: Meddőanyag-veszteség [$t\ ha^{-1}\ év^{-1}$], $K = 0,1$

<i>C</i>	<i>LS</i>	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45
0,01		0,29	0,73	1,46	2,19	2,93	3,66	4,39	5,12	5,85	6,58
0,05		1,46	3,66	7,31	10,9	14,6	18,3	21,9	25,6	29,3	32,9
0,1		2,93	7,31	14,6	21,9	29,3	36,6	43,9	51,2	58,5	65,8
0,2		5,85	14,6	29,3	43,9	58,5	73,1	87,8	102	117	131
0,5		14,6	36,6	73,1	109	146	182	219	255	292	329
1		29,3	73,1	146	219	292	365	438	511	585	658

60. táblázat: Meddőanyag-veszteség [$t\ ha^{-1}\ év^{-1}$], $K = 0,2$

<i>C</i>	<i>LS</i>	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45
0,01		0,59	1,46	2,93	4,39	5,85	7,31	8,78	10,2	11,7	13,2
0,05		2,93	7,31	14,6	21,9	29,3	36,6	43,9	51,2	58,5	65,8
0,1		5,85	14,6	29,3	43,9	58,5	73,1	87,8	102	117	131
0,2		11,7	29,3	58,5	87,8	117	146	175	204	234	263
0,5		29,3	73,1	146	219	292	365	438	511	585	658
1		58,5	146	292	438	585	731	877	1023	1170	1316

A meddőanyag-veszteség és a nehézfém-koncentráció értékek ismeretében megbecsülhető a környezet adott időtartamra eső nehézfémterhelése. A becsléshez a számtani átlagokat vettük figyelembe (61. táblázat). Az összefüggéseket a 62. táblázatban foglaltuk össze.

61. táblázat: Átlagos nehézfém-koncentráció értékek az Ércelőkészítő területén

<i>elem</i>	<i>átlagos nehézfém-koncentráció és szórás ($N=30$), $mg\ kg^{-1}$</i>
Zn	292 ± 420
Pb	181 ± 187
Cd	$17,9 \pm 13,5$
Cu	113 ± 128

62. táblázat: A környezet meddőanyag-veszteséggel járó nehézfém-terhelése, $kg\ ha^{-1}\ év^{-1}$

<i>nehézfém-terhelés, $kg\ ha^{-1}\ év^{-1}$</i>	<i>anyagveszteség, $t\ ha^{-1}\ év^{-1}$</i>								
	1	10	100	200	300	400	500	800	1000
Zn	0,292	2,92	29,2	58,4	87,6	116	146	233	292
Pb	0,181	1,81	18,1	36,2	54,3	72,4	90,5	144	181
Cd	0,0179	0,179	1,79	3,58	5,37	7,16	8,95	14,3	17,9
Cu	0,113	1,13	11,3	22,6	33,9	45,2	56,5	90,4	113

A környezet meddőanyag-veszteséggel járó nehézfémterhelésének nagyságrendje nyilvánvalóan azonos mértékben változik, mint maga a meddőanyag-veszteség. Számításaink szerint $1\ t\ ha^{-1}\ év^{-1}$ meddőveszteség esetén az átlagos nehézfém-koncentrációkat figyelembe véve a Zn-terhelés $292\ g\ ha^{-1}\ év^{-1}$, az Pb $181\ g\ ha^{-1}\ év^{-1}$, a Cu $113\ g\ ha^{-1}\ év^{-1}$, a Cd pedig $17,9\ g\ ha^{-1}\ év^{-1}$. Közepes védőhatású növényzettel ezek az értékek egy nagyságrenddel is csökkenthetők ($C=0,1$), a növényborítás szerepe tehát az erózióvédelemben bányameddők esetében szintén jelentős, mivel a szilárd szemcsék formájában történő nehézfém-migráció nagymértékben csökkenthető.

4.9. FPXRF spektrometria alkalmazási lehetőségei a környezetállapot-felmérésben

4.9.1. Mátrixhatás

Az elemzések célja, hogy megállapítsuk, milyen biztonsággal mérhető FPXRF módszerrel adott mátrix mellett a minták elemtartalma, illetve következtethető-e a mérési eredmények alapján az ICP-OES módszerrel meghatározható elemtartalom. Két mérési módszer összehasonlítását végezzük és a statisztikai elemzéskor feltételezzük, hogy az ICP-OES módszerrel meghatározott adatok jól közelítik a valós értékeket (SHEFSKY, 1997), bár az utóbbi méréseket megelőző H_2O_2 – HNO_3 -as nedves roncsolás szintén hibát okoz, mivel a szilikátok feltárása nem valósul meg, míg a FPXRF módszerrel ezek elemtartalma is detektálható (DRAKE et al., 2003).

Az XRF esetében a víztartalom okozta hibát kiküszöböltük, egységesen szárítottuk az elemzett mintákat. SHEFSKY (1997) szerint a FPXRF módszer esetében a 0,25 mm-nél kisebb szemcseméret elhanyagolható hibát okoz. Az általunk végzett mérések esetében a szemcseméret a darálást követően 2 mm-nél kisebb volt, és a szemcseméret szerinti eloszlás heterogén volt, ami az eredmények értékelésekor nem hagyható figyelmen kívül.

Az elemzés során összevetésre a Cu-, a Zn-, és az Pb-koncentráció került. Az FPXRF és ICP-OES módszerrel meghatározott elemtartalommal végzett regresszióanalízis kimutatta, hogy a Zn-, Pb- és Cu-koncentrációk szignifikáns korrelációban vannak a vizsgált bányameddő-minta esetében (63. táblázat) (KOVÁCS és TAMÁS, 2002a).

Az általunk is alkalmazott két módszer összehasonlításának eredményeként SHEFSKY (1997) a szárított, 0,25 mm szemcseméretű 7 mintára végzett elemzés során az Pb-koncentrációra a korrelációs együtthatót 0,98-nek találta. Megállapításai szerint előkészítés nélkül, az in situ mérések eredményeként $r^2 = 0,74$, míg más szennyezett terület felmérésekor ugyanerre az összehasonlításra $r^2 = 0,92$, ebben az esetben az elemzett minták szemcsemérete egységes és kicsi volt összehasonlítva az előzőekkel.

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

<i>elem</i>	<i>egyenlet</i>	<i>N</i>		<i>standard hiba</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>r²</i>
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	

Ugyancsak Pb-koncentrációra végzett elemzés eredményeként 50 adatpárra $r^2 = 0,92$ értéknek adódott, ahol ARGYRAKI és mtsai (1997) ezt a talaj nedvességtartalmával, szervesanyag-tartalmával valamint szemcseméret-eloszlásával magyarázták. CLARK és mtsai (1999) szintén rámutattak a minták előkészítésének jelentőségére az XRF alkalmazása esetében, ahol a korrelációs koefficiensek 0,75 és 0,92 között változtak in situ mérések esetében, a kisebb mint 0,25 mm szemcseméretű mintákra $r^2 = 0,92$, míg 0,125 mm alatt $r^2 = 0,99$.

Az FPXRF és ICP-OES módszerrel bányameddő mintákban meghatározott elemtartalomra végzett korrelációanalízis rámutatott arra, hogy az előbbi módszer megbízhatósága például a Cu esetében függ a minták szerkezeti sajátosságaitól, míg a Zn és Pb esetében kevésbé. A meghatározott korrelációs együtthatók irodalmi értékektől való eltérése emellett az általunk vizsgált minták nagy szemcseméretének is tulajdonítható.

Az FPXRF és ICP-OES módszer összehasonlításakor talajminták esetében igen szoros korreláció mutatható ki, az elemzett elemek esetében a determinációs együttható a Zn esetén 0,998, az Pb esetén 0,99 (64. táblázat). A terepi hordozható röntgenfluoreszcens spektrométer tehát darálással és szárítással előkészített szennyezett talajok teljes Pb- és Zn-tartalmának vizsgálatára megbízhatóan alkalmazható (KOVÁCS és TAMÁS, 2002a).

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

<i>elem</i>	<i>egyenlet</i>	<i>N</i>		<i>standard hiba</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>r²</i>
Zn	(ICP) = 0,33 + 1,09 (XRF)	13	a	5,530	0,06	0,954	0,99
			b	0,01552	70,44	0,000	
Pb	(ICP) = 0,40 + 1,07 (XRF)	13	a	4,769	0,08	0,934	0,99
			b	0,03454	30,93	0,000	

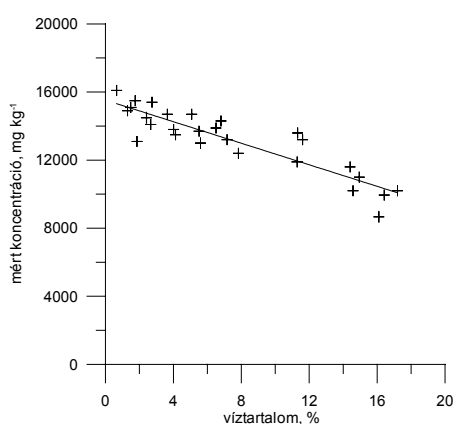
A vizsgált két módszer összehasonlításakor növényminták esetében a determinációs együttható cinkre 0,92, rézre 0,69. Azonban a mintaszám növelésével pontosabb eredmények várhatók (65. táblázat).

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

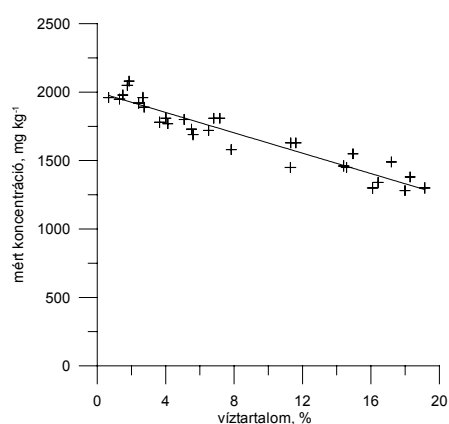
<i>elem</i>	<i>egyenlet</i>	<i>N</i>		<i>standard hiba</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>r²</i>
Zn	(ICP) = 4,05 + 0,681 (XRF)	19	a	3,536	1,15	0,268	0,92
			b	0,04775	14,26	0,000	
Cu	(ICP) = - 1,64 + 0,255 (XRF)	9	a	2,233	-0,74	0,486	0,69
			b	0,06395	3,99	0,005	

4.9.2. Nedvességtartalom hatása

A nedvességtartalom a röntgenfluoreszcenciás mérések során hibát okoz, növekedésével csökken a detektált elemtartalom, amit a karakterisztikus röntgensugárzás vízben történő elnyelődése okoz. Elemektől függően eltérő determinációs együtthatóval jellemezhető a víztartalom és a mért koncentrációértékek közötti összefüggés. Lineáris kapcsolatot feltételezve az r^2 az Pb, Zn (85-86. ábra) és Cu sorrendben csökken, és elemenként a meghatározott mértékű víztartalom-növekedés a detektált koncentráció értékek adott mértékű csökkenését eredményezi. A számított regressziós egyenletek alapján megállapítható tengelymetszet (a) tekinthető a minta tényleges teljes elemkoncentrációjának. (66. táblázat) (KOVÁCS és TAMÁS, 2003a).



85. ábra: Zn-koncentráció (mg kg^{-1}) a víztartalom (%) függvényében



86. ábra: Pb-koncentráció (mg kg^{-1}) a víztartalom (%) függvényében

66. 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	

Az egyes mintatípusok esetében a mátrixhatás miatt a valós értékektől eltérő mértékben különböző eredményeket kapunk, így a nedvességtartalomtól való függésre megállapított matematikai összefüggések is csak az adott, vizsgált mintatípusokra vonatkoztathatók. Ugyanakkor a részletes környezetállapot-felmérés során nagy az adatigény, és ha a szennyezett mátrix szempontjából homogén területek lehatárolhatók, a nedvességtartalom becslésével in situ nagy mintaszám mellett végezhető felmérés.

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

A Gyöngyösoroszin található Pb-Zn bányászati hulladékokkal terhelt területeken magas nehézfém-koncentráció értékek mérhetők. A nehézfémek azonban főként ércek, illetve vízben rosszul oldódó csapadékok formájában fordulnak elő, ami kis mobilis hányadot feltételez. Ugyanakkor e mobilis hányad a szilárd fázisból folyamatosan utánpótlódik, a csapadékvízzel mobilizálódik és hosszú ideig terheli a környezetet.

A bányameddőkben található nehézfémek kémiai kötésformáit nagymértékben befolyásolja a kémhatás, a szekvens extrakcióval megállapított kötésformák 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 oldhatóságát és fokozza kimosódásának mértékét, ami meghatározza az extrahálható relatív elemtartalmat is.

A szekvens extrakció eredményeként megállapítható, hogy a királyvíz-oldható hányad minden vizsgált elemre jelentős az Ércelőkészítő területén található savas meddő esetében, 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 jelentős hányadban, ugyanakkor a növényzettel borított Toka-patak menti meddő esetében az Pb a NaOH-oldható frakcióban is számottevő, ami a szerves komplex formák jelenlétére utal. A semleges meddők esetében a Zn-tartalom az EDTA-oldható frakcióban magas, a karbonátos ásványok jelenléte korábbi SEM és XRD vizsgálatok alapján azonban nem igazolható, így a frakció által reprezentált kötésforma azonosítása további vizsgálatokat igényel.

Az oldódási-csapadékképződési folyamatokat figyelembevevő számítások és az elvégzett kísérletek eredményeit 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 szerint a domináns specieszek a szabad fémionok mellett a szulfidok mállásából származó nagy koncentrációban jelenlévő szulfát miatt az $\text{MSO}_{4(aq)}$ vegyületek. A modellben megállapítottak alátámasztására analitikai speciációanalízis szükséges, ami további vizsgálatok tárgyát képezi.

A kimosódás kinetikájára irányuló talajoszlopos vizsgálatok igazolták, hogy a meddők esetében a kezdeti adszorbeált anyagmennyiség deszorpcióját követően állandósul a nehézfém-koncentráció terhelés, amely a vízáramlási paraméterek függvényében az általunk megadott elsőrendű kinetikai összefüggés szerint számszerűsíthető.

A vizsgált semleges bányameddők ásványtani összetétele a savas kémhatással szembeni pufferhatást meghatározza. Igazolható, hogy a karbonátok pH 5,5-7 között kifejtett pufferhatását pH 3 körül az Al-szilikátok veszik át, és a vizsgált mintákban a FeOOH hatása nem mutatható ki az eredmények szerint. A savas kémhatású meddő esetében számított OH⁻-mennyiség csak az aktuális semlegesíthető H⁺-koncentráció meghatározását jelenti, a savas oxidáció során folyamatosan képződik H⁺.

A 10⁻² M savas és lúgos kezelés bizonyítja, hogy az alkalmazott sav- és lúgmennyiség hatására a vizsgált szuszpenzió kémhatásváltozása csak kis mértékű, ami összhangban a modell szerint számítottakkal, így nem eredményez az oldatbeli nehézfém-koncentrációkra nézve növekedést. A lépcsős rázatásos vizsgálattal, elkerülve az oldat telítettségé válását, az is megállapítható, hogy a nehézfémek ásványi formából való utánpótlódása állandósul, az oldatra nézve egyensúlyi körülmények között telített állapotot céloz.

A beszivárgó csapadéknak kitett, valamint állandó vízhatás alatt álló területeken a nehézfémformák vizsgálati eredményei alapján megállapítható, hogy a domináns ásványok azonosak, illetve a XRD vizsgálat nem kellően érzékeny az adott minták esetében a különbségek kimutatására. A SEM/EDX alapján az oxidatív mállásra hajlamos pirit, galenit és szfalerit kis fajlagos felületű, így kevésbé reaktív mindkét vizsgált esetben. A pufferhatás szempontjából meghatározó szerepű karbonát-ásványok és Al-szilikátok, valamint a másodlagos ásványok (elsősorban gipsz) jelenléte mind SEM/EDX, mind pedig vizes extrakciós vizsgálatok alapján igazolható.

A vizes szuszpenziók kémhatásprofilja, valamint a szemcseméret-eloszlás alapján megállapítható zonalitás szerint a vízhatás alatt álló területeken mélyebb rétegben alakul ki az ún. geokémiai gát, azaz neutralizációs zóna, 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. Összevetve a kémhatás profilokat, a telített közegben erősen savas kémhatás és magasabb nehézfém-koncentráció mérhető, mint a háromfázisú rendszerben. Ennek tükrében a bányameddők

savas oxidációjának visszaszorítását célzó vízzel való elárasztásos technológia alkalmazhatóságát előzetesen helyspecifikusan, elsősorban a vízforgalom tekintetében kell értékelni.

A biológiailag potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére kidolgozott Lakanen-Erviö extrakcióval oldatba vihető elemhányad a bányameddő minták esetében szignifikáns korrelációt mutat a teljes elemkoncentrációjával. Ez az adott mintacsoportokban hasonló kötésiformáknak tulajdonítható, azaz a pufferolt EDTA-val oldatba vihető elemhányad, a hasonló mértékű mállás következtében, azonos arányokat képvisel. A forróvizes extrakció szintén a növények által potenciálisan felvehető elemtartalom becslésére irányul, ahol az extrahált elemhányad megfeleltethető az adszorbeált anyagmenyiségnek. A deszorpció Freundlich-féle izotermával ítható le. A nem pufferolt EDTA-s lépcsős extrakcióval a közegben adott kémhatás mellett komplexkötésbe vihető elemhányad becsülhető, valamint az utánpótlódás dinamikája. 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 kijelölt bányameddővel terhelt terület vegetációjának éves gyakorisággal történő felmérése kiegészítő adatokat szolgáltat a fitoremediációs technológiák során potenciálisan alkalmazható növények azonosításához. Annak igazolása, hogy a növényzet előfordulását szignifikánsan a kémhatás határozza meg, technológiai szempontból jelentős.

A bányameddőkön gyakori növényfajok nehézfémtartalmának elemzésével megállapítható, hogy nagy nehézfém-tűrő-képességük mellett melyek mutatnak akkumulációs sajátságot, és mely nehézfémek esetében. A transzlokációs sajátságok elemzésével a fitoextrakciós technológiákban potenciálisan alkalmazható növényfajok azonosíthatók. Vizsgálataink eredményeként megállapítottuk, hogy a hamvas szeder (*Rubus caesius*), a terjőke kígyószisz (*Echium vulgare*), a mezei tikkász (*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 sajátságokat tekintve a mezei tikkász, a lándzsás útifű és a hamvas szeder a vizsgált nehézfémeket a gyökérzetében akkumulálja, míg a terjőke kígyószisz és az egynyári perje a hajtásrészben.

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

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 $292 \text{ g ha}^{-1} \text{ év}^{-1}$, Pb $181 \text{ g ha}^{-1} \text{ év}^{-1}$, Cu $113 \text{ g ha}^{-1} \text{ év}^{-1}$, Cd $17,9 \text{ g ha}^{-1} \text{ év}^{-1}$) egy nagyságrendi csökkenést jelent.

A kockázatelemzéshez, illetve kármentesítési technológia kiválasztásához és alkalmazásához az in situ szennyezettség-feltárás hatékony módszere a terepi hordozható röntgenfluoreszcenciás 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-, talaj- és növényminták) eltérő – lineáris összefüggésben vannak, így a szükséges kis számú laboratóriumi ellenőrző méréssel – mátrixspecifikusan – korrigálhatók az FPXRF módszerrel mért értékek. 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.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásaink során a Gyöngyösoroszi község közelében található Pb-Zn bányászati hulladékokkal terhelt területek környezeti állapotára, valamint a bányameddő által okozott potenciális környezeti kockázatra és a potenciális csökkentési lehetőségekre irányuló vizsgálatokat végeztünk. A megállapított eredmények egyrészt az adott területre szolgáltatnak gyakorlatban hasznosítható információkat, másrészt a világszerte gyakori szulfidos bányameddők okozta környezeti kockázat értékeléséhez kiegészítő adatokat, illetve összefüggéseket. Az eredmények az alábbiakban foglalhatók össze:

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, a 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.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J.: 1996. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ. Pollut.* **91**(1), 11-19.
2. Adriano, D.C.: 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
3. Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N.R.: 1958. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Q. Rev. Chem. Soc.* **12**, 265-76.
4. Aksoy, A., Hale, W.H.G., Dixon, J.M.: 1999. *Capsella bursa-pastoris* L. Medic. as a biomonitor of heavy metals. *Sci. Total Environ.* **226**, 177-186.
5. Al, T.A., Blowes, D.W.: 1999. The hydrogeology of a tailings impoundment formed by central discharge of thickened tailings: implications for tailings management. *J. Contam. Hydrol.* **38**, 489-505.
6. Alloway, B.J. (ed): 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London
7. Ambrose, R.B., Wool, T.A., Connolly, J.P., Schanz, R.W.: 1987. WASP4, a hydrodynamic and water quality model – model theory, user's manual, and programmer's guide. EPA/600/3-87/039, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, 1-297.
8. Appelo, C.A.J., Postma, D.: 1996. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema Publishers, Rotterdam, 263-270.
9. Argyraki A., Ramsey, M.H., Potts, P.J.: 1997. Evaluation of Portable X-Ray Fluorescence Instrumentation for in situ Measurements of Lead on Contaminated Land. *Analyst*, **122**, 743-748.
10. Aslibekian, O., Moles, R.: 2003. Environmental risk assessment of metals contaminated soils at silvermines abandoned mine site, Co Tipperary, Ireland. *Env. Geochem. Health* **25**, 247-266.
11. Assche, F. van, Clijsters, H.: 1990. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant, Cell and Environ.* **13**, 195-206.
12. Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Frind, E.O.: 2000. Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *J. Contam. Hydrol.* **41**, 23-47.
13. Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Reeves, D.R., Smith J.A.C.: 2000. Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. In: Phytoremediation of contaminated soil and water, N. Terry, G. Banuelos (eds.), CRC Press, 85-107.
14. Baker, A.J.M., Walker, P.L.: 1990. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects, Shaw, A.J. (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 155-177.
15. Baker, A.J.M.: 1978. Ecophysiological aspects of zinc tolerance in *Silene maritima* with. *New Phytol.* **80**, 635-642.
16. Baker, A.J.M.: 1981. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.* **3**, 643-654.
17. Ball, J.W., Nordstrom, D.K.: 1992. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. Open-File Report 91-183. U.S. Geological Survey

18. Banin, A., Navrot, J.: 1975. Clues from relations between chemical compositions of living organisms and natural environments. *Science* **189**, 550-551.
19. Barcelo, J., Poschenrieder, C.: 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *J. Plant Nutrition* **13**(1), 1-37.
20. Barrow, N.J., Whelan, B.R.: 1998. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and goethite, and on uptake by plants. *Eur. J. Soil Sci.*, **49**, 683-692.
21. Basta, N., Gradwohl, R.: 2000. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. *J. Soil Contam.* **9**(2), 149-164.
22. Benedetti, M.F., van Riemsdijk, W.H. Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Goody, D.C., Milne, C.J.: 1996. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(14), 2503-2513.
23. Benvenuti, M., Mascaro, I., Corsini, F., Lattanzi, P., Parrini, P., Tanelli, G.: 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano, Southern Tuscany, Italy. *Env. Geol.* **30**(3-4), 238-243.
24. Bermond, A.P.: 1992. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environ. Technol.* **13**, 1175-1179.
25. Bernard, C., Roosens, N., Czernic, P., Lebrun, N., Verbruggen, N.: 2004. A novel CPx-ATPase from the cadmium hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *FEBS Letters* **569**, 140-148.
26. Berthelin, J., Leyval, C., Mustin, C.: 2000. Illustrations of the occurrence and diversity of mineral-microbe interactions involved in weathering of minerals. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (eds.): Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. *Mineralogical Society Series* **9**, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, 7-25.
27. Blowes, D.W., Jambor, J.L., Hanton-Fong, C.J.: 1998. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Appl. Geochem.* **13**(6), 687-705.
28. Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L., Cherry, J.A.: 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 965-978.
29. Bohn, H., McNeal, B., O'Connor, G.: 1985. Soil chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1-341.
30. Borgegard, S.O., Rydin, H.: 1989. Biomass, root penetration and heavy metal uptake in birch in a soil cover over copper tailings. *J. Appl. Ecol.* **26**, 585-595.
31. Borrough, P.A., McDonnell, R.A.: 1998. Principles of geographical information systems. Oxford University Press, New York.
32. Bradshaw, A., Johnson, M.: 1992. Revegetation of metalloferrous mine waste: the range of practical techniques used in Western Europe. In: Anthony, M.T. (ed.): Minerals, metals and environment. Conference proceedings. Elsevier Science Publishers Ltd., London, 481-491.
33. Brewer, M., Scott, T. (eds.): 1983. Concise Encyclopaedia of Biochemistry, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
34. Brewin, L., Lynch, P.T., Mehra, A., Farago, M.E.: 2002. In vitro manipulation of Sea Thrift (*Armeria maritima*) towards the development of heavy metal hyperaccumulating plant lines. SETAC Europe 12th Annual Meeting, Austria

35. Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D., Jaffré, T.: (1977) Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *J. Geochem. Explor.* **7**, 49-77.
36. Brooks, R.R., Malaisse, F.: 1989. Metal-enriched sites in South Central Africa. In: Shaw, A.J. (ed.): Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects. CRC Press, Inc., Boca Raton, 53-73.
37. Brooks, R.R., Reeves, R.D., Morrison, R.S., Malaisse, F.: 1980. Hyperaccumulation of copper and cobalt – a review. *Bull. Soc. Bot. Belg.* **113**, 166-172.
38. Brown, D.S., Allison, J.D.: 1987. MINTEQA2, an equilibrium metal speciation model: users manual. EPA/600/3-87/012, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, 1-92.
39. Brown, K.P., Hosseinipour, E.Z.: 1991: Modeling speciation, transport and transformation of metals from mine wastes. *Ecol. Modelling* **57**, 65-89.
40. Brown, K.P.: 1989. Prediction of metal speciation and transport using models of streamside tailings deposits, In: Proc. Conf. Hazardous Waste and Hazardous Materials, Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Springs, MD, 1-726.
41. Brümmer, G.W., Gerth, J., Herms, U.: 1986. Heavy metal species, mobility and bioavailability in soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* **149**, 382-398.
42. Burai P., Tamás J., Kovács E.: 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. p.
43. Cambier, P., Charlatchka, R.: 1999. Influence of reducing conditions on the mobility of divalent trace metals in soils. In: Selim, H.M., Iskandar, I.K. (eds.): Fate and transport of heavy metals in the vadose zone, Lewis Publishers, Boca Raton, 159-175.
44. Carlsson, E.: 2000. Geochemical effects of soil cover remediation on sulphide-rich tailings at the Kristineberg mine, Northern Sweden. PhD thesis. Division of applied Geology, Lulea University of Technology, Sweden, 1-79.
45. Carsel, R.F., Smith, C.N., Muldey, L.A., Dean, J.D. Jowise, P.: 1984. Users manual for the pesticide root zone model (PRZM). EPA/600/3-84/109, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, 1-216.
46. Cederberg, G.A., Steet, R.L., Leckie, O.J.: 1985. A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. *Water Resour. Res.* **21**, 1095-1104.
47. Chaney, R. L., Li, Y.M, Brown, S.L., Homer, F.A., Malik, M., Angle, J.S., Baker, A.J.M., Reeves, R.D., Chin, M.: 2000. Improving metal hyperaccumulator wild plants to develop commercial phytoextraction systems: approaches and progress. In: Phytoremediation of contaminated soil and water, N. Terry, G. Banuelos (eds.), CRC Press, 129-158.
48. Chappell, J.: (1998) Phytoremediation of TCE in Groundwater using Populus. Jelentés a U.S. EPA Technology Innovation Office számára
49. Chlopecka, A., Adriano, D.C.: 1997. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.* **207**, 195-206.
50. Clark, S., William, M., Chen, M., Rhoda, S., Succop, P.: 1999. Use of Field Portable X-Ray Fluorescence Analyser to Determine the Concentration of Lead and Other Metals in Soil Samples. *Ann. Agric. Environ. Med.* **6**, 27-32.

51. Clevenger, T.E.: 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air, and Soil Pollution* **50**, 241-254.
52. Cobon, A.M., Murray, B.G.: 1983. Evidence for the absence of chromosome differentiation in populations of *Silene maritima* with growing on heavy-metal-contaminated sites. *New Phytol.* **94**, 643-646.
53. Connell, J.H., Slatyer, R.O.: 1977. Mechanisms of succession in natural communities and their role in community stability and organisation. *Am. Nat.* **111**, 1119.
54. Cox, R.M., Hutchinson, T.C.: 1979. Metal co-tolerances in the grass *Deschampsia cespitosa*. *Nature* **279**, 231-233.
55. Crépin, J., Johnson, R.L.: 1993. Soil sampling for environmental assessment. In: Carter, M.R. (ed.): Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Boca Raton, 5-24.
56. Cressey, G., Schofield, P.F.: 1996. Rapid whole-pattern profile-stripping method for the quantification of multiphase samples. *Power Diffraction* **11**(1), 35-39.
57. Csillag J., Lukács A., Bujtás K., Pártay G.: 2001. A Cd-, Cr-, Ni-, Pb- és Zn-koncentráció változása a talajoldatban szennyezés és savterhelés hatására, laboratóriumi kísérletben. *Agrokémia és Talajtan* **50**(3-4), 297-314.
58. Cunningham, S.D., Berti, W.R., Huang, J.W.: 1995. Phytoremediation of contaminated soils. *Tibtech.* **13**, 393-397.
59. Dahmani-Muller, H., Oort, F. van, Gélie, B., Balabane, M.: 2000. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environ. Pollut.* **109**, 231-238.
60. Darrah, P.R., Staunton, S.: 2000. A mathematical model of root uptake of cations incorporating root turnover, distribution within the plant, and recycling of absorbed species. *Eur. J. Soil Sci.* **51**, 643-653.
61. Davies, B.E.: 1992. Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.). *Water, Air, and Soil Pollution* **63**, 331-342.
62. Davies, G.B., Ritchie, A.I.M.: 1986. A model of oxidation in pyretic mine wastes. 1: Equations and approximate solutions. *Appl. Math. Modelling* **10**, 314-322.
63. Davies, J.A., Hayes, K.F.: 1986. Geochemical processes at mineral surfaces: an overview. In: Davies, J.A., Hayes, K.F. (eds.): Geochemical processes at mineral surfaces. American Chemical Society, Washington DC, 2-18.
64. Davranche, M., Bollinger, J.C., Bril, H.: 2003. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Appl. Geochem.* **18** (3), 383-394.
65. Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Berry, W.J.: 1996. A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. *Env. Toxicol. Chem.* **15**(12), 2168-2186.
66. Dinelli, E., Morandi, N., Tateo, F.: 1998. Fine-grained weathering products in waste disposal from two sulphide mines in the Northern Appenines, Italy. *Clay Minerals* **33**, 423-433.
67. Dinelli, E., Tateo, F.: 2001. Factors controlling heavy metal dispersion in mining areas: the case of Vigonzano (Northern Italy), a Fe-Cu sulphide deposit associated with ophiolitic rocks. *Environ. Geol.* **40**, 1138-1150.
68. Djingova, R., Kuleff, I., Andreev, N.: 1993. Comparison of the ability of several vascular plants to reflect environmental pollution. *Chemosphere* **27**(8), 1385-1396.

69. Dold, B., Fontboté, L.: 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.* **74**, 3-55.
70. Dold, B., Fontboté, L.: 2002. 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. *Chem. Geol.* **189**(3-4), 135-163.
71. Dold, B.: 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting – implications for acid mine drainage and element mobility. PhD thesis, Terre et Environment, Université de Genève, **18**, 1-230.
72. Drake, P.L., Lawryk, N.J., Ashley, K., Sussell, A.L., Hazelwood, K.J., Song, R.: 2003. Evaluation of two portable lead-monitoring methods at mining sites. *J. Hazardous Materials* **102**, 29-38.
73. Dudka, S., Adriano, D.C.: 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *J. Environ. Qual.* **26**, 590-602.
74. Duffus J.H.: 2001. Risk assessment terminology. *Chem. Int.* **23**, (2), 34-39.
75. Duffus, J.H., Worth, H.: 2001. The Science of Chemical Safety, General Considerations, IUPAC Educator's Resource Material –1; Factors Affecting Risk of Poisoning, IUPAC Educator's Resource Material –2; Hazard and Risk, IUPAC Educator's Resource Material –4
76. Duffus, J.H.: 1993. „Glossary for chemists of terms used in toxicology”, *Pure Appl. Chem.* **65** (9), 2003-2122.
77. Duffus, J.H.: 2002. „Heavy metals” – A meaningless term. *Pure Appl. Chem.* **74**(5), 793-807.
78. Ebbs, S.D., Kochian, L.V.: 1998. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*) and indian mustard (*Brassica juncea*). *Environ. Sci. Technol.* **32**, 802-806.
79. Edwards, R., Rebedea, I., Lepp, N.W., Lovell, A.J.: 1999. An investigation into the mechanism by which synthetic zeolites reduce labile metal concentrations in soils. *Environ. Geochem. Health* **21**, 157-173.
80. Elgoscár Int. Kft.: 1998. Jelentés az Országos Érc- és Ásványbányák Ércelőkészítőjének tényfeltárási vizsgálatáról. Budapest, 1-58.
81. Elliott, H.A., Liberati, M.R., Huang, C.P.: 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* **15**(3), 214-219.
82. Envirokomplex Kft.: 2003. Fitoremediáció a nehézfém-tartalmú bányászati és ipari melléktermékekkel szennyezett területeken. BIO-02453/2000, Kutatási Jelentés I-III, Budapest.
83. Ernst, W.H.O.: 1989. Mine vegetation in Europe. In: Shaw, A.J. (ed.): Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects. CRC Press, Inc., Boca Raton, 21-37.
84. Ernst, W.H.O.: 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.* **11**, 163-167.
85. 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.
86. Evangelou, V.P., Zhang, Y.L.: 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.*, **25**(2), 141-199.
87. Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A.: 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochem. Explor.* **58**, 241-248.

88. Fernandez-Turiel, J.L., Acenolaza, P., Medina, M.E., Llorens, J.F., Sardi, F.: 2001. Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. *Env. Geochem. Health* **23**, 65-78.
89. Filep Gy., Kovács B., Lakatos L., Madarász T., Szabó I.: 2002: Szennyezett területek kármentesítése, Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc
90. Filep Gy.: 1988. Talajkémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1-293.
91. Fodor L.: 2002. Nehézfémek akkumulációja a talaj-növény rendszerben. PhD értekezés, Keszthely, 1-141.
92. Fortescue, J.A.C.: 1992. Landscape geochemistry: retrospect and prospect – 1990. *Appl. Geochem.* **7**, 1-53.
93. Fowler, T.A., Crundwell, F.K.: 1998. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a controlled redox potential indicate no direct bacterial mechanism. *Am. Soc. Microbiol.* **64**(10), 3570-3575.
94. Fowler, T.A., Crundwell, F.K.: 1999. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of zinc sulfide dissolution at high concentrations of ferrous ions. *Am. Soc. Microbiol.* **65**(2), 5258-5292.
95. Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., Schoer, J.: Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes. In: Broekaert, J.A.C., Gücer, S., Adams, F. (Eds.): 1990. Metal speciation in the environment. *NATO ASI Series G23*, 1-41.
96. Förstner, U.: Metal speciation – general concepts and applications. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 5-23.
97. Friedland, A.J.: 1989. The movement of metals through soils and ecosystems. In: Shaw, A.J. (ed.): Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects. CRC Press, Inc., Boca Raton, 7-20.
98. Füleky Gy., Czinkota I.: 1993. Hot water percolation (HWP) a new rapid soil extraction method. *Plant and Soil* **157**, 131-135.
99. Galicz É., Tóth A., Lakatos Gy., Paksi V., Tamás J.: 2002. Feasibility study of phytoremediation via analyses of the natural vegetation. 20th European Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health "Heavy Metal Contamination and the Quality of Life". Debrecen, Hungary, 53.
100. Gee, G.W., Bauder, J.W.: 1986. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part I. Agronomy Monograph 9, 2nd edition, ASA and SSSA, Madison, WI, USA, 383–411.
101. Gerritse, R.G., van Driel, W.: 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* **13**(2), 197-204.
102. Ghestem, J.P., Bermond, A.: 1998. EDTA extractibility of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. *Environ. Technol.* **19**, 409-416.
103. Gieré, R., Sidenko, N.V., Lazareva, E.V.: 2003. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied Geochem.* **18**(9), 1347-1359.
104. Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M.: 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Anal. Chem.* **21**(6-7), 451-467.
105. Gomez Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E.: 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Anal. Chimica Acta* **414**, 151-164.
106. Grasselly Gy.: 1995. A geokémia alapjai, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest

107. Gruiz K.: 1999. 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, 104-124.
108. Guerrero, J.J., Olivera, S.C.: Environmental biotechnology for mining and metallurgy. International congress of mining and the environment, Lima-Peru, 1999.
109. Gupta S.K., Aten, C.: 1993. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *Int. J. Anal. Chem.* **51**, 26-46.
110. Gupta, S.K., Vollmer, M.K., Krebs, R.: 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.* **178**, 11-20.
111. Györi 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.
112. Hámor T. (ed.): 2002. Legislation on mining waste management in Central and Eastern European candidate countries. Joint Research Centre of the European Commission, Ispra, EUR 20545 EN, 1-196.
113. Hampel, C.A., Hawley, G.G.: 1982. Glossary of chemical terms. 2nd ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 141.
114. Haq, A.U., Bates, T.E., Soon, Y.K.: 1980. Division S-4 – soil fertility and plant nutrition. Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 772-777.
115. Harmens, H., Koevoets, P.L.M., Verkleij, J.A.C., Ernst, W.H.O.: 1994. The role of low molecular weight organic acids in the mechanism of increased zinc tolerance in *Silene vulgaris* (Moench) Garcke. *New Phytol.* **126**, 615-621.
116. Harter, R.D.: 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am.* **47**, 47-51.
117. Hayes, K.F., Traina, S.J.: 1998. Metal ion speciation and its significance in ecosystem health. In: Huang, P.M, Adriano, D.C., Logan, T.J., Checkai, R.T. (eds.): Soil chemistry and exosystem health. SSSA Special Publication **52**, Madison, USA, 45-84.
118. Hayes, W.J., Chaudhry, T.M, Buckney, R.T., Khan, A.G.: 2003. Phytoaccumulation of trace metals at the Sunny Corner Mine, New South Wales, with suggestions for a possible remediation strategy, *Aust. J. Ecotoxicol.* **9**, 69-82.
119. Hetrick, B.A.D., Wilson, G.W.T., Figge, D.A.H.: 1994. The influence of mycorrhizal symbiosis and fertilizer amendments on establishment of vegetation in heavy metal mine spoil. *Environ. Pollut.* **86**, 171-179.
120. Hodgson, E., Mailman, R.B., Chambers, J.E. (eds.): 1988. Macmillan Dictionary of Toxicology. Macmillan, London.
121. Horváth, B., Gruiz, K.: 1996. Impact of Metalliferous Ore Mining Activity on the Environment in Gyöngyösorszi, Hungary, *Sci. Total Environ.* **184**(3), 215-227.
122. Horváth I., Fügedi U.: 1994. Szakértői vélemény a Gyöngyösi Városi Bíróság dr. Szereminé dr. Sike Gabriella tanácsa számára a Szűcs István felperes és az Országos Érc- és Ásványbányák alperes közötti polgári (kártétítési) perhez.
123. Houba, V.J.G., Lexmond, Th.M., Novozamsky, I., van der Lee: State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci. Total Environ.* **178**, 21-28.

124. Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Vaughan, D.J.: 1996. Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne Basin, Northeast England: Implications for metal-contaminated river systems. *Env. Sci. Technol.* **30**, 72-80.
125. Impellitteri, C.A., Allen, H.E., Yin, Y., You, S.J., Saxe, J.K.: 2001. Soil properties controlling metal partitioning. Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds.): Heavy metals release in soils. Lewis Publishers, Boca Raton, 149-165.
126. Iyengar, S.S., Martens, D.C., Miller, W.P.: 1981. Distributions and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 735-739.
127. Jambor, J.L.: 2000. The relationship of mineralogy to acid- and neutralization-potential values in ADR. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (eds.): Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. *Mineralogical Society Series 9*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, 141-159.
128. Jang, A., Choi, Y.S., Kim, I.S.: 1998. Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soils of closed mines. *Wat. Sci. Tech.* **37**(8), 81-88.
129. JBS Environmental Services & Technologies Pty Ltd.: 1998. US EPA Method 6200 Field Portable X-ray Fluorescence, NITON XRF training seminars
130. Jenkins, D.A., Johnson, D.B., Freeman, C.: 2000. Mynydd Parys Cu-Pb-Zn Mines: mineralogy, microbiology and acid mine drainage. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (eds.): Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. *Mineralogical Society Series 9*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, 161-179.
131. Jennings, A.A., Kirkner, D.J., Theis, T.L.: 1982. Multicomponent equilibrium chemistry in groundwater quality models. *Water Resour. Res.* **18**, 1089-1096.
132. Johnson, D.B.: 2003. Chemical and Microbiological Characteristics of Mineral Spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines. *Water, Air and Soil Pollution* **3**(1), 47-66.
133. Johnson, M.S., McNeilly, T., Putwain, P.D.: 1977. Revegetation of metalliferous mine spoil contaminated by lead and zinc. *Env. Pollut.* **12**, 261-277.
134. Johnston, W.R., Proctor, J.: 1977. A comparative study of metal levels in plants from two contrasting lead-mine sites. *Plant and Soil* **46**, 251-257.
135. Jordán Gy., Szűcs A., Qvarfort, U., Székely B.: 1997. Evaluation of metal retention in a wetland receiving acid mine drainage. In: Xuejin, X. (ed.): Proc. 30th Int. Geol. Congr. **19**, 189-206.
136. Jordán, Gy., Szűcs, A.: (2001) Environmental mapping of geochemical systems. In: Bobrowsky, P.T. (ed.): Geoenvironmental mapping – methods, theory and practice. A.A. Balkema Publishers, Lisse, 57-74.
137. Kabata-Pendias, A.: 2000. Trace elements in soils and plants. 3rd edition. CRC Press, Boca Raton. 1-412.
138. Kádár I.: 1991. Környezet- és természetvédelmi kutatások. A talajok és növények nehézfém-tartalmának vizsgálata. KTM, MTA TAKI, Budapest, 1-103.
139. Kádár I.: 1998. Kármentesítési kézikönyv 2. A szennyezett talajok vizsgálatáról. Környezetvédelmi Minisztérium, Budapest, 1-151.
140. Kádár I.: 2001. Talajtulajdonságok figyelembevétele a talajszennyezetségi határértékerendszer alkalmazásában (Ásványi elemek I., II.), MTA TAKI, Környezetvédelmi Minisztérium, 1-52.

141. Kamnev, A.A., Lelie, D. van der: 2000. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. *Bioscience Reports* **20**(4), 239-258.
142. Kayser, A., Wenger, K., Keller, A., Attinger, W., Felix, H.R., Gupta, S.K. Schulin, R.: 2000. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from calcareous soil: the use of NTA and sulfur amendments. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1778-1783.
143. Kayser, A.: 2000. Evaluation and enhancement of phytoextraction of heavy metals from contaminated soils. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich. 1-149.
144. Keith, C.N., Vaughan, D.J.: 2000. Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (eds.): Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. *Mineralogical Society Series* **9**. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, 117-139.
145. Keizer, M.G., Van Riemsdijk, W.H.: 1994. ECOSAT: Equilibrium Calculation of Speciation and Transport, Manual Program. Agric. Univ. of Wageningen, Wageningen
146. Kelly, R.J., Guerin, T.F.: 1995. Feasibility of using hyperaccumulating plants to bioremediate metal-contaminated soil. In: Hinchey, R.E., Means, J.L., Burris, D.R.: Bioremediation of inorganics. Battelle Press, Columbus, Richland, USA, 25-31.
147. Kersten, M., Förstner, U.: 1995. Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: Ure, A.M., Davidson, C.M. (eds.): Chemical speciation in the environment, Blackie, London
148. Khan, A.G., Kuek, C., Chaudhry, T.M., Khoo, C.S., Hayes, W.J.: 2000. Role of plants, mycorrhizae and phytocheators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere* **41**, 197-207.
149. Kim, K.K., Kim, K.K., Kim J.-Y., Cheong, Y.-W., Min, J.-S.: 2001. Characteristics of tailings from the closed metal mines as potential contamination source in South Korea. *Environ. Geol.* **41**, 358-364.
150. Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J.: 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151**, 147-166.
151. Kovács E., Tamás J.: 2001a. Nehézfém-szennyezés térbeli heterogenitásának meghatározása a környezetállapot-értékelés során. XV. Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás, Siófok, Hungary, 261.
152. Kovács E., Tamás J.: 2001b. Spatial multi-objective decision making in phytoremediation of mining areas. Joint Meeting of the Czech Society of Soil Science and the Soil Science Society of America and International Conference of The Czech Society of Soil Science, Czech University of Agriculture in Prague, Prága, Csehország, 111.
153. 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
154. Kovács E., Tamás J.: 2001c. Fitoremediációs technológia alkalmazhatóságának vizsgálata térinformatikai módszerekkel. Agrártudományi Közlemények, Acta Agraria Debreceniensis, Debreceni Egyetem, Debrecen, 51-56.

155. Kovács E., Tamás J.: 2002a. 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.
156. Kovács E., Pechmann I., Tamás J.: 2002. On site selection of plants for phytoremediation. XII. European Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Bécs, Ausztria
157. Kovács E., Tamás J.: 2003a. A kémhatás és a vegetációs mintázat térbeli összefüggései nehézfémekkel szennyezett területen, Agrártudományi Közlemények (Acta Agraria Debreceniensis), Debrecen, 140-143.
158. Kovács E., Tamás J.: 2003b. A minta víztartalmának hatása a terepi röntgen-fluoreszcens spektrométer megbízhatóságára „A környezetállapot értékelés korszerű módszerei” tudományos konferencia, Gyöngyösoroszi, Hungary
159. Kovács, E., Tamás J.: 2004. Relationships between heavy metals and vegetation in an abundant mine tailing at Gyöngyösoroszi, Hungary. In: Phytoremediation: Environmental and Molecular Biological Aspects, OECD Workshop, Mátraháza, Hungary, 70.
160. Kramer, U., Chardonnens, A.N.: 2001. The use of transgenic plants in the bioremediation of soils contaminated with trace metals. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **55**, 661-672.
161. Kramer, U., Cotter-Howells, J.D., Charnock, J. M., Baker, A.J.M., Smith, J.A.C.: 1996. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature* **379**, 635-639.
162. Kretzschmar, R., Voegelin, A.: 2001. Modeling competitive sorption and release of heavy metals in soils. In: Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds.): Heavy metals release in soils. Lewis Publishers, Boca Raton, 55-87.
163. Kuo, S., Heilman, P.E., Baker, A.S.: 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* **135**(2), 101-109.
164. Lakanen, E., Erviö, R.: 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agr. Fenn.* **123**, 223-232.
165. Lakatos Gy., Keresztúri P., Tóth V., Paksi V., Mészáros I.: 2003. Phytosuccession on contaminated areas as potential tool for phytoremediation processes. In: Haberl, R., Langergraber, G. (eds.), Achievements and prospects of phytoremediation in Europe. Book of Abstracts. COST Action 837 Final Workshop, Vienna, Austria, 11.
166. Lakatos Gy., Mészáros I., Simon L., Tóth A., Kiss M.: 2001. Phytoremediation and phytoextraction as new methods in environmental protection. *Acta Pericemonologica Debrecina* **1**, 100-106.
167. Lakatos Gy., Mészáros I., Tóth a., Keresztúri P., Galicz É., Paksi V.: 2002. Study on phytostabilization and phytoextraction in Hungarian practice. In: Bench, M., Mocqout, B. (eds.), risk assessment and sustainable land management using plants in trace element-contaminated soils. COST Action 837 4th WG2 Workshop, Bordeaux, France, 86-87.
168. Lan, C.Y., Shu, W.S., Wong, M.H.: 1998. Reclamation of Pb/Zn mine tailings at Shaoguan, Guangdong province, People's Republic of China: the role of river sediment and domestic refuse. *Biores. Technol.* **65**, 117-124.

169. Lee, F.Y., Kittrick, J.A.: 1984. Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 548-554.
170. Lee, J., Reeves, R.D., Brooks, R.R., Jaffré, T.: 1977. Isolation and identification of citrato-complex of nickel from nickel-accumulating plants. *Phytochemistry* **16**, 1503-1505.
171. Leeper, G. W.: 1978. Managing the heavy metals on land, *Pollution engineering technology* **6**, New York, Dekker, 2-3.
172. Lehoczyk É., Németh T., Kiss Zs., Szalai T.: 2002. Cadmium and lead uptake by rygrass, lettuce and white mustard plants on different soils. *Agrokémia és Talajtan* **51**(1-2), 201-210.
173. Leita, L., De Nobili, M.: 1989. Anomalous contents of heavy metals in soils and vegetation of a mine area in S. W. Sardinia, Italy. *Water, Air, and Soil Pollution* **48**, 423-433.
174. Levy, D.B., Redente, E.F., Uphoff, G.D.: 1999. Evaluating the phytotoxicity of Pb-Zn tailings to big bluestem (*Andropogon gerardii vitman*) and switchgrass (*Panicum virgatum* L.). *Soil Sci.* **164**(6), 363-375.
175. Lewalle, P.: 1999. Risk Assessment Terminology: Methodological Considerations and Provisional Results. *Terminology Standardization and Harmonization* **11**(1-4), 1-28.
176. Li, Z., Shuman, L.M.: 1996. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Sci.* **161**(10), 656-666.
177. Livens, F.R.: 1991. Chemical reactions of metals with humic material. *Env. Pollut.* **70**, 183-208.
178. Ljungberg J., Öhlander, B.: 2001. The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *J. Geochem. Explor.* **74**, 57-72.
179. Lofts, S., Tipping, E.: 1999. Modelling the solid-solution partitioning of metals in environmental systems. *Environ. Geochem. Health* **21**, 299-304.
180. Lombi, E., Zhao, F.J., Dunham, S.J., McGrath: 2000. Cadmium accumulation in populations of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi goesingense*. *New Phytol.* **145**, 11-20.
181. Lombi, E., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Young, S.D., Sacchi, G.A.: 2001. Physiological evidence for a high-affinity cadmium transporter highly expressed in a *Thlaspi caerulescens* ecotype. *New Phytol.* **149**, 53-60.
182. Lowson, R.T.: 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* **82**(5), 461-497.
183. Macnair, M.R.: 1993. The genetics of metal tolerance in vascular plants. *New Phytol.* **124**, 541-559.
184. Martin, W., Young, T.R., Kaplan, D.I., Simon L., Adriano, D.C.: 1996. Evaluation of three herbaceous index plant species for bioavailability of soil cadmium, chromium, nickel and vanadium. *Plant and Soil* **182**, 199-207.
185. Maskall, J.E., Thornton, I.: 1998. Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting sites. *Water, Air, and Soil Pollution* **108**, 391-409.
186. Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C.: 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Env. Geol.* **39**(9), 990-1000.
187. Mattigod S.V., Page A.L., Thornton, I.: 1986. Identification of some trace metal minerals in a mine-waste contaminated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 254-258.

188. Mattigod, S.V., Zachara, J.M.: 1996. GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other water systems. Univ. of California, Riverside
189. McBride, M., Sauvé, S., Hendershot, W.: 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* **48**, 337-346.
190. McBride, M.B.: 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 1-406.
191. McGowen, S.L., Basta, N.T.: 2001. Heavy metal solubility and transport in soil contaminated by mining and smelting. Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds.): Heavy metals release in soils. Lewis Publishers, Boca Raton, 89-107.
192. McGrath, S.P., Zhao, F.J., Lombi, E.: 2001. Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils. *Plant and Soil* **232**, 207-214.
193. McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D.: 1998. Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada. *Environ. Geol.* **36**(3-4), 305-319.
194. McNaught, A.D., Wilkinson A.: 1997. Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations, 2nd ed., Blackwell Science, Oxford.
195. Meharg, A.A.: 1994. Integrated tolerance mechanisms: constitutive and adaptive plant responses to elevated metal concentrations in the environment. *Plant, Cell and Environ.* **17**, 989-993.
196. Mejáre, M., Bülow, L.: 2001. Metal-binding proteins and peptides in bioremediation and phytoremediation of heavy metals. *Trends in Biotechnol.* **19**(2), 67-73.
197. Mengoni, A., Gonnelli, C., Galardi, F., Gabbrielli, R., Bazzicalupo, M.: 2000. Genetic diversity and heavy metal tolerance in populations of *Silene paradoxa* L. (Caryophyllaceae): a random amplified polymorphic DNA analysis. *Molecular Ecol.* **9**, 1319-1324.
198. Miller, C.W., Benson, L.V.: 1983. Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system. Model development and application. *Water Resour. Res.* **19**, 381-391.
199. Miller, J.R.: 1997. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *J. Geochem. Explor.* **58**, 101-118.
200. Morse, J.W., Luther III, G.W.: 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(19-20), 3373-3378.
201. Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L.: 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1561-1571.
202. Nieboer, E., Richardson, D.H.S.: 1980. The replacement of the nondescript term „heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Env. Pollut.* **B1**, 3-26.
203. Nirel, P.M.V., Morel, F.M.M: 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.* **24**(8), 1055-1056.
204. Norvell, W.A.: 1984. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 1285-1292.
205. Novozamsky, I., Lexmond, Th.M., Houba, V.J.G.: 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 47-58.

206. Nriagu, J.O., Pacyna, J.M.: 1988. Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
207. O'Connor, G.A.: 1988. Use and misuse of the DTPA soil test. *J. Environ. Qual.* **17**(4), 715-718.
208. Ochai, E.: 1977. Bioinorganic chemistry: An introduction. Boston, Allyn and Bacon.
209. Ódor L., Wanty, R.B., Horváth I., Fügedi U.: 1998. Mobilization and attenuation of metals downstream from a base-metal mining site in the Mátra Mountains, northeastern Hungary. *J. Geochem. Explor.* **65**, 47-60.
210. Osmond, C.B.: 1976. Ion absorption and carbon metabolism in cells of higher plants. In: Encyclopedia of Plant Physiology (New Series) **2A**, Lüttge, U., Pitman, M.G. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 347-372.
211. Oste, L.A., Dolfing, J., Ma, W.C., Lexmond, T.M.: 2001. Effect of beringite on cadmium and zinc uptake by plants and earthworms: more than a liming effect? *Environ. Toxicol. Chem.* **20**(6), 1339-1345.
212. Ow, D.W.: 1996. Heavy metal tolerance genes: prospective tools for bioremediation. *Resources, conservation and recycling* **18**, 135-149.
213. Oxford Dictionary of Science, 1999. 4th ed., Oxford University Press, Oxford.
214. Paliouris, G., Hutchinson, T.C.: 1991. Arsenic, cobalt and nickel tolerances in two populations of *Silene vulgaris* (Moench) Garcke from Ontario, Canada. *New Phytol.* **117**, 449-459.
215. Palmer, J.P.: 1992. Environmental aspects of the reclamation of metalliferous mine sites. In: Anthony, M.T. (ed.): Minerals, metals and environment. Conference proceedings. Elsevier Science Publishers Ltd., London, 467-479.
216. Pantelis, G. Ritchie, A.I.M.: 1991. Macroscopic transport mechanisms as a rate-limiting factor in dump leaching of pyritic ores. *Appl. Math. Modelling* **15**, 136-143.
217. Papp S., Kümmel, R.: 1992. Környezeti kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 255-275.
218. Parker, D.R., Pedler, J.F.: 1997. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant and Soil* **196**, 223-228.
219. Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L.N.: 1990. PHREEQC – a computer program for geochemical calculations. Water Res. Inv. 80-96. U.S. Geological Survey
220. Pauwels, H., Tercier-Waeber, M.-L., Arenas, M, Castroviejo, R., Deschamps, Y., Lassin, A., Graziottin, F., Elorza, F.J.: 2002. Chemical characteristics of groundwater around two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, Iberian Pyrite Belt, Spain. *J. Geochem. Explor.* **75**, 17-41.
221. Peterson P.J.: 1971. Unusual accumulation of elements by plants and animals. *Sci. Progr.* **59**, 505-526.
222. Piccolo, A.: 1989. Reactivity of added humic substances towards plant available heavy metals in soils. *Sci. Total Environ.* **81/82**, 607-614.
223. Pichtel, J.R., Dick, W.A., Sutton, P.: 1994. Comparison of amendments and management practices for long-term reclamation of abandoned mine lands. *J. Environ. Qual.* **23**, 766-772.
224. Porter, E.K., Peterson, P.J.: 1975. Arsenic accumulation by plants on mine waste (United Kingdom). *Sci. Total Environ.* **4**, 365-371.
225. Prasad, M.N.V., Freitas, H.M.O.: 1999. Feasible biotechnological and bioremediation strategies for serpentine soils and mine spoils. *Electronic Journal of Biotechnol.* **2**(1), 36-50.

226. Prokisch J., Kovács B., Palencsár J.A., Szegvári I., Győri Z.: 2000. Yttrium normalisation: a new tool for detection of chromium contamination in soil samples. *Environ. Geochem. Health* **22**, 317-323.
227. Puura, E., Neretnieks, I.: 2000. Atmospheric oxidation of the pyretic waste rock in Maardu, Estonia, 2: an assessment of aluminosilicate buffering potential. *Env. Geol.* **39**(6), 560-566.
228. Qian, J., Wang, Z., Shan, X., Tu, Q., Wen, B., Chen, B.: 1996. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Env. Pollut.* **91**(3), 309-315.
229. Quevauviller, Ph., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A., Muntau, H.: 1996. Interlaboratory comparison of extractable trace elements in calcareous soil. *Sci. Total Environ.* **178**, 127-132.
230. Quevauviller, Ph.: 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. – Standardisation. *Trends in Anal. Chem.* **17**(5), 289-298.
231. Qureshi, J.A., Thurman, D.A., Hardwick, K., Collin, H.A.: 1985. Uptake and accumulation of zinc, lead and copper in zinc and lead tolerant *Anthoxanthum odoratum* L.. *New Phytol.* **100**, 429-434.
232. Rand, G.M., Wells, P.G., McCarty, L.S.: 1995. „Introduction to aquatic toxicology”, in Fundamentals of Aquatic Toxicology, Rand, G.M. (ed.), Taylor & Francis, Washington, DC.
233. Rauret, G.: 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* **46**, 449-455.
234. Reeves, R.D., Baker, A.J.M., Borhidi, a., Berazain, R.: 1999. Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba. *Annals of Botany* **83**, 29-38.
235. Reeves, R.D., Baker, A.J.M.: 2000. Metal-accumulating plants. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.): Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, England, 193-229.
236. Reeves, R.D., Brooks, R.R.: 1983. European species of *Thlaspi* L. (Cruciferae) as indicators of nickel and zinc. *J. Geochem. Explor.* **18**, 275-283.
237. Ribet, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L.: 1995. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *J. Contam. Hydrology* **17**, 239-273.
238. Roberts, D., Scheinost, A.C., Sparks, D.L.: 2003. Zinc speciation in contaminated soils combining direct and indirect characterization methods. In: Selim, H.M., Kingery, W.L. (eds.): Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, 187-227.
239. Robinson, N.J.: 1989. Metal-binding polypeptides in plants. In: Shaw, A.J. (ed.): Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects. CRC Press, Inc., Boca Raton, 195-214.
240. Rooney, C.P., McLaren, R.G., Cresswell, R.J.: 1999. Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. *Water, Air, and Soil Pollution* **116**, 535-548.
241. Ross, S.M., Kaye, K.J.: 1994. The meaning of metal toxicity in soil-plant systems. In: Ross, S.M. (ed.): Toxic Metals in Soil-Plant Systems. John Wiley & Sons, Chichester, England, 27-61.
242. Ross, S.M.: 1994. Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley & Sons, Chichester. 1-465.
243. Römken, P., Bouwman, L., Japenga, J., Draaisma, C.: 2002. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. *Environ. Pollut.* **116**, 109-121.

244. Rubio, R., Ure, A.M.: 1993. Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 205-217.
245. Rybicka E.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J.: 1994. Chemical and mineralogical forms and mobilization of copper and lead in soils from a Cu-smelting area in Poland. *J. Environ. Sci. Health* **A29**(3), 531-546.
246. Salam, A.K., Helmke, P.A.: 1998. The pH dependence of free activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. *Geoderma* **83**, 281-291.
247. Salomons, W.: 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.* **52**, 5-23.
248. Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E.: 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**(7), 1125-1131.
249. Scanlon, J.W.: 1975. Dangers to the human fetus from certain heavy metals in the environment. *Rev. Environ. Health* **2**, 39-64.
250. Schnoor, J.L., Dee, P.E.: 1997. Phytoremediation. Technology evaluation report, TE-98-01, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, 1-37.
251. Schulman, R.N., Salt, D.E., Raskin, I.: 1999. Isolation and partial characterisation of a lead-accumulating *Brassica juncea* mutant. *Theor. Appl. Genet.* **99**, 398-404.
252. Scokart, P.O., Meeus-Verdinne, K., De Borger, R.: 1983. Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water, Air and Soil Pollution* **20**, 451-463.
253. Scott, J.S., Smith, P.G.: 1981. Dictionary of Waste and Water Treatment, Butterworths, London.
254. Selim, H.M., Amacher, M.C.: 1996. Reactivity and transport of heavy metals in soils. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, 1-197.
255. Sengupta, M.: 1993. Acid rock drainage and metal migration. In: Sengupta, M.: Environmental impacts of mining. Monitoring, restoration, and control. Lewis Publishers, Boca Raton, 167-259.
256. Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J., Stuparyk, R.A.: 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulphide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environ. Geol.* **33**(2-3), 209-217.
257. Shaw, S.C., Robertson, A.M., Maelh, W.C.: 2000. Material characterisation and prioritization of remediation measures at the Zortman/Landusky mine sites. 2000 Billings Land Reclamation Symposium.
258. Shefsky, S.: 1997. Comparing Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF) to Laboratory Analysis of Heavy Metals in Soil. International Symposium of Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Las Vegas, Nevada, USA
259. Shetty, K.G., Hetrick, B.A.D., Figge, D.A.H., Schwab, A.P.: 1994. Effects of mycorrhizae and other soil microbes on revegetation of heavy metal contaminated mine spoil. *Environ. Pollut.* **86**, 181-188.
260. Sieghardt, H.: 1989. Heavy metal uptake and distribution in *Silene vulgaris* and *Minuartia verna* growing on mining dump material containing lead and zinc. *Plant and Soil* **123**, 107-111.
261. Simon, L., B. Kovács, and Z. Győri: 2002. Phytostabilization of mine spoil with red fescue (*Festuca rubra* L.). 20th European Conference of the Society for

- Environmental Geochemistry and Health "Heavy Metal Contamination and the Quality of Life". Debrecen, Hungary, 15.
262. Simon L.: 2004. Fitoremediáció. BMKE OMIKK, Budapest. 1-59.
 263. Simon T.: A magyarországi edényes flóra határozója, harasztok – virágos növények. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest.
 264. Singer, P.C., Stumm, W.: 1970. Acidic mine drainage: the rate determination step. *Science* **167**, 1121-1123.
 265. Smith, D.P., Kalch, R.: 1999. Minerals and mine drainage. *Water Environ. Res.* **71**(5), 822-828.
 266. Soldevilla, M., Marañón, T., Cabrera, F.: 1992. Heavy metal content in soil and plants from a pyrite mining area in southern Spain. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **23**(11-12), 1301-1319.
 267. Sparks, D.L.: 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, 1-267.
 268. Sposito, G., Bingham, F.T.: 1981. Computer modeling of trace metal speciation in soil solutions: correlation with trace metal uptake by higher plants. *J. Plant Nutrition* **3**(1-4), 35-49.
 269. Sposito, G., Coves, J.: 1988. SOILCHEM: A computer program for the calculation of chemical speciation in soils. Kearney Foundation of Soil Science, Univ. of California
 270. Sposito, G.: 1988. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York. 1-277.
 271. Sposito, G.: 1994. Chemical equilibria and kinetics in soils. Oxford University Press, New York, 1-268.
 272. Stefanovits P., Filep Gy., Fülek Gy.: 1999. Talajtan. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 26.
 273. Strömberg, B., Banwart, S.A.: 1999. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *App. Geochem.* **14**, 1-16.
 274. 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.
 275. Tack, F.M.G., Singh, S.P., Verloo, M.G.: 1999. Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Env. Pollut.* **106**, 107-114.
 276. Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet, Finomszerkezetvizsgáló Laboratórium: 1991. Jelentés a technogén területeken és környezetükben lejátszódó talajtani és elem-migrációs folyamatok értékeléséről. 1-13.
 277. Tamás J. (szerk.): 2002. Talajremediáció, Debreceni Egyetem, Agrártudományi Centrum, Debrecen, 1-242.
 278. Tamás J., Csillag J., Murányi A.: 1998. Risk mapping of potential heavy metal pollutions depending on clay and organic matter content. In: Filep Gy. (ed.): Soil Pollution. Agricultural University of Debrecen, Debrecen, 225-238.
 279. Tamás J.: 1998. Application of Geographical Information Systems to Characterise Polluted Sites. In: Czudra K., Szabo I. (Hrsg): Abfallentsorgung und Altastensanierung. *Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe* **54**, 77-92.
 280. Tamás J., Kovács E., Tóth P.: 2002. Modelling of heavy metal polluted sites. The 2002 Scientific Session of the Oradea University, „The environment resources and sustainable development”, Nagyvárad, Románia

281. Tamás J., Kovács E.: 2002a. Characterisation of heavy metal polluted site for a phytoremediation project, 10th International Trace Element Conference, Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Budapest, 50.
282. Tamás J., Kovács E.: 2002b. 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.
283. Tamás J., Kovács E.: 2003. Evaluation of migration of heavy metal containing sediment resulting from water erosion using a geo-information model. In: Harnos, Zs., Herdon, M., Wiwczarowski T.B. (eds.): EFITA 2003 Information technology for a better agri-food sector, environment and rural living. Proceedings. University of Debrecen, Vol. 2., 796-800.
284. Temminghoff, E.: 1998. Chemical speciation of heavy metals in sandy soils in relation to availability and mobility. PhD thesis, Wageningen University.
285. Templeton, C.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, R.: 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definition, structural aspects, and methodological approaches. IUPAC Recommendation 2000. *Pure Appl. Chem.* **72**(8), 1453-1470.
286. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.: 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.
287. Tessier, A., Campbell, P.G.C.: 1988. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.* **60**, 1475-1476.
288. Tessier, A., Campbell, P.G.C.: 1991. Comment on „Pitfalls of sequential extractions” by P.M.V. Nirel and F.M.M Morel. *Wat. Res.* **25**(1), 115-117.
289. Thompson, J., Proctor J.: 1983. Vegetation and soil factors on a heavy metal mine spoil heap. *New Phytol.* **94**, 297-308.
290. Tiller, K.G., Gerth, J., Brümmer, G.: 1984. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma* **34**, 1-16.
291. Tipping, E.: 1994. WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences* **20**, 973-1023.
292. 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.
293. 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
294. Tver, D.F.: 1981. Dictionary of dangerous pollutants, ecology, and environment. Industrial Press Inc., New York, 185.
295. U.S. EPA, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development: 2000. Introduction to phytoremediation. Cincinnati, Ohio, EPA/600/R-99/107. 1-72.
296. U.S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office: 2001. Brownfields Technology Primer: Selecting and using phytoremediation for site cleanup. Washington DC, EPA 542-R-01-006, 1-25.

297. U.S. EPA: 1992. IRIS. Glossary of Risk Assessment Related Terms, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
298. Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B.: 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 135-151.
299. Ure, A.M.: 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.* **178**, 3-10.
300. Vadász E.: 1960. Magyarország földtana. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1-646.
301. Van der Zee, S.E.A.T.M., Van Riemsdijk, W.H.: 1987. Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Resour. Res.* **23**, 2059-2069.
302. Vangronsveld, J., Colpaert, J.V., Van Tichelen, K.K.: 1994. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollut.* **87**, 51-59.
303. Vangronsveld, J., Colpaert, J.V., Van Tichelen, K.K.: 1996. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: Physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and re-vegetation. *Environ. Pollut.* **94**, 131-140.
304. Vangronsveld, J., Sterckx, J., Van Assche, F., Clijsters, H.: 1995. Rehabilitation studies on an old non-ferrous waste dumping ground: effect of revegetation and metal immobilization by beringite. *J. Geochem. Explor.* **52**, 221-229.
305. Welter, E., Calmano, W., Mangold S., Tröger, L.: 1999. Chemical speciation of heavy metals in soils by use of XAFS spectroscopy and electron microscopical techniques. *Fresenius J. Anal. Chem.* **364**, 238-244.
306. Weng, L.: 2002. Interactions between metal ions and biogeo-surfaces in soil and water. Basis for quantitative risk assessment. PhD thesis, Wageningen University.
307. Wenzel, W.W., Bunkowski, M., Puschenreiter, M., Horak, O.: 2003. Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environ. Pollut.* **123**(1), 131-138.
308. Wenzel, W.W., Jockwer, F.: 1999. Accumulation of heavy metals in plants grown on mineralised soils of the Austrian Alps. *Environ. Pollut.* **104**, 145-155.
309. Wickland, D.E.: 1989. Vegetation of heavy metal contaminated soils in North America. In: Shaw, A.J. (ed.): Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects. CRC Press, Inc., Boca Raton, 39-51.
310. Wieland, E., Wehrli, B., Stumm, W.: 1988. The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the distribution rates of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1969-1981.
311. Xenidis, A., Papassiopi, N., Komnitsas, K.: 2003. Carbonate-rich mining tailings in Lavrion: risk assessment and proposed rehabilitation schemes. *Adv. Environ. Res.* **7**, 479-494.
312. Xian, X., Shokohifard, G.I.: 1989. Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution* **45**, 265-273.
313. Xiao-Quan, S., Bin, C.: 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* **65**, 802-807.
314. Záray Gy.: 1991. Érces meddőhányók hatásterületének környezetvédelmi vizsgálata, Toka-patak völgye – tanulmány. ELTE TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1-86.

315. Zenk, M.H.: 1996. Heavy metal detoxification in higher plants – a review. *Gene* **179**, 21-30.
316. Zhu, D, Schwab, A.P., Banks, M.K.: 1999. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by plants. *J. Environ. Qual.* **28**, 1727-1732.