

Európa itt épül



Kutató-Fejlesztési
Pályázati és
Kutatáshasznosítási Iroda

BÁNYAREM

**Bányászati tevékenységből származó diffúz szennyezőforrások
kockázatának csökkentése immobilizáción alapuló integrált remediációs
technológiákkal**

GVOP - 3.1.1 - 2004 - 05 - 0261 / 3.0

TANULMÁNY

(Rövidített verzió)

**Stabilizációs laboratóriumi talajinkubációs modellkísérlet
erőművi pernyével, ivóvíztisztításból származó, nagy vas- és
mangántartalmú csapadékkomplexekkel és vörösiszappal**

Készítette: Atkári Ágota, Feigl Viktória,
Nagy Gáspár, Sebestyén Zoltán, Tuba Dániel

BME Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest

2007. március 12.



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

1 Bevezetés

A BME MGKT-n a TAKI-val együttműködve kutatásokat kezdtünk a bányászati tevékenységből eredő diffúz szennyezőforrások kockázatának csökkentésére, komplex kémiai és fitostabilizációval. A kutatások BME-n folyó része a toxikus fémek immobilizációja stabilizáló hatású adalékanyagokkal. Ennek keretében 2003-ban és 2004-ban egy-egy hosszútávú, majd 2006-ban egy rövidtávú stabilizációs kísérletsorozatot indítottunk, melyek eredményei a korábbiakban bemutatásra kerültek. Jelen tanulmányban a 2006-ban indított stabilizációs kísérlet hosszú távú eredményeit ismertetjük.

A kísérletek alapvető célja mindegyik esetben ugyanaz volt: olyan adalékanyag „megtalálása”, mely a toxikus fémek immobilizálódását segíti elő a szennyezett Gyöngyösoroszi talajokban, gátolva a kioldódási, az eróziós, a deflációs és a biomagnifikációs folyamatokat, elősegítve ezzel a toxikus fémek környezeti kockázatának csökkenését.

A 2003-ban és 2004-ben indított stabilizációs mikrokozmosz kísérletekben erömüvi pernyét, mészhidrátot, nyersfoszfátot, lignitet és alginitet, valamint ezek utóbbi négy adalékanyag keverékének hosszútávú stabilizációs hatását vizsgáltuk. Hogy részletes információkat kapjunk a stabilizációs folyamat kezdetén lejátszódó bonyolult kölcsönhatásokról 2006 februárjában a BÁNYAREM projekt keretében elindítottunk egy újabb adalékanyagok hatását vizsgáló mikrokozmosz kísérletet.

Ebben a stabilizációs kísérletben a Gyöngyösoroszi mezőgazdasági területről, illetve az u.n. Bányaudvarról származó talajokhoz adagoltunk ártalmatlan melléktermékeket – csepelről és a ráckevéről származó, ivóvíztisztításból eredő vas-mangán hidroxid csapadékokat –, illetve „veszélyesnek” minősített hulladékokat, így tatai pernyét és almásfüzitői vörösiszapot. Ezek szennyezett talajra gyakorolt hatását vizsgáltuk meg 2 és 5 tömegszázalékban. Az utóbbi két hulladék semmilyen veszélyes anyagot nem tartalmaz határérték felett, mégis a veszélyes hulladék kategóriába tartozik a nominális hulladékminősítés alapján (csak azért, mert pernye, vagy vörösiszap).

2 A mikrokozmosz kísérletek és a kémiai stabilizálószer- ismertetése

A mikrokozmosz kísérletekhez a tervezett szabadföldi komplex kémiai és fitostabilizációs kísérletekre kijelölt két eltérő szennyezettségű terület talaját használtuk. Az egyik helyszín a Károlytáró alatt, a régi Bányaudvar nagyobb szennyezettségű területe. A másik a Tanszék által korábban már alaposan megvizsgált mezőgazdasági terület, amely Gyöngyösoroszitól délre, a Toka patak mentén található.

A stabilizációs kísérletek eredményeinek értékeléséhez feltétlenül szükséges tehát ismerni e vizsgált talajok származási helyét: elhelyezkedését, terület használatát és a területen jelen lévő szennyező forrásokat. Ezért elsőként e két komplex stabilizációra kiválasztott területet mutatom be.

2.1 A komplex kémiai és fitostabilizációs kísérleti területek bemutatása

Ebben a fejezetben a kísérleti területek szennyezettségét, földrajzi elhelyezkedését, geológiai sajátosságait ismertetem.

2.1.1 A Toka-patak menti fitoremediácóra kijelölt kísérleti terület főbb jellemzői

A jövőbeni szabadföldi kísérletekre kijelölt mezőgazdasági terület Gyöngyösoroszi település alsó részén, a Toka-patak öntésterületén található kiskert. A Budapesti Műszaki Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszékének kutatói már régóta foglalkoznak ennek a területnek a vizsgálatával. A legutóbb a kukorica és a repce egymás utáni alkalmazásának fitoextrakciós, illetve fémtoleráns AM-gombatorzsek és kémiai stabilizálószer-ek együttes toxikus fém immobilizáló hatását követték nyomon.

A Toka patak menti, és általa rendszeresen elárasztott trapéz alakú kiskert 16 x 65 m nagyságú. Hosszabbik oldala a patak-
kal párhuzamos, talaja nagymértékben szennyezett. A **talaj szennyezettsége erősen heterogén**. A szennyezettség a **pataktól távolodva** erőteljesen **csökken**, ez is azt jelzi, hogy a szennyezettség fő forrása az áradáskor lerakott toxikus fémtartalmú üledék. Emellett a patak-
kal párhuzamosan is

különböző mértékű és típusú a szennyezettség, mivel az áradások során lerakott üledék eredete, kora és így mállottsága is különböző. A 3.1. képen jól látható, hogy a pataktól távolodva a szennyezettség csökkenése következtében egyre magasabbra nő a kukorica.

A szennyezettség alapján a területet célszerű három sávra elkülöníteni:

1. A patak mentén fekvő, 1m széles, hordalékkupacokkal fedett és erősen savas sáv.
2. Erősen szennyezett terület: patak menti 8 m széles területsáv. Jellemzői: **As** (75,6–248 mg/kg), **Zn** (627–2854 mg/kg), **Pb** (474–1560 mg/kg), **Cd** (4,22–17,5 mg/kg), **Cu** 135–349 mg/kg).
3. Kismértékben szennyezett terület: a pataktól 8 m-nél távolabbi területsáv. Jellemzői: **As** (26,7–36,7 mg/kg), **Zn** (194–327 mg/kg) [Benkő et al., 1992].

A patak évenkénti áradásaival a talajra kerülnek a különböző eredetű fémtartalmú hulladékok és ott másodlagosan felhalmozódnak. A patak által lerakott üledék összetétele:

- (szulfidos érc tartalmú) aprózódott kőzet;
- flotációs meddőanyag;
- meszes, fémtartalmú csapadék.

A területre került pataküledék a mezőgazdasági talajokra jellemző körülmények között azonnali kémiai mállásnak indul. A kőzetben kötött fémek mobilizálódnak, majd ionos formában kötődnek a talajban. A növények ezeket felveszik, és emberi fogyasztásra kerülve vagy állati takarmányként növelik az egészségkockázatot.

2.1. kép: GyöngyöSOROSZI, mezőgazdasági terület [NKFP, 2004]

2.1.2 A bányaudvar (Altáró) fitoremediációra kijelölt területének főbb jellemzői

Az Altáró az egykori GyöngyöSOROSZI bánya fő területe és bejárata. A bánya működése alatt itt rakodták át a bányából érkező ércet csillékbe, és innen szállították tovább vasúti pályán az ércfeldolgozó üzem érc tároló bunkereibe. Jelenleg az Altárónál jut ki a bányavágatokból a savas bányavíz, melyet az itt felépített bányavíz-tisztító műben mésszel semlegesítenek.

2005 nyarán a bányaudvar szabadföldi kísérleti területének a lehatárolásában én magam is részt vettem. A Bányaudvaron két egymástól független területet jelöltünk ki komplex kémiai és fitoremediációra. A Csillejavító épület előtt egy 45 x 6 m-es területet határoltunk le (3.2. kép). A másik területet pedig az előbbi kísérleti terület és a rézsú közötti famentes részen jelöltük ki (3.3. kép).

A lehatárolt területeken NITON XL-700-as típusú izotópos röntgen fluoreszcens készülékkel határoztuk meg a szennyező fémek koncentrációját. A terület szennyezettsége a mérési eredmények alapján meglehetősen heterogénnek bizonyult. Jellemzői: **Pb** (750–2600mg/kg), **As** (32–470 mg/kg), **Zn** (110–9600 mg/kg), **Cu** (39–650 mg/kg). A 75. mellékletben látható a fémtartalom megoszlása a bányaudvaron felvett GIS mérési pontokban.

A kijelölt területek talaját többségében a bányavágatokból kikerült bányameddő és a csillék rakodása során szétszóródott érc borítja. A területek jelenleg nincsenek hasznosítva, jórészt növényzet sem fedi őket.

2.2. kép: A bányaudvar bányavízcsatornával párhuzamos kísérleti területe

2.3. kép: A bányaudvar ligetes kísérleti területe

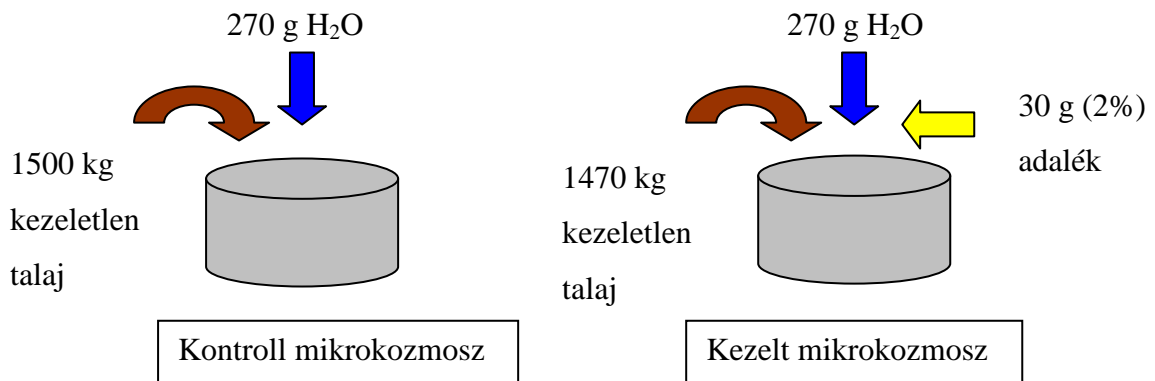
2.2 A mikrokozmosz kísérletek ismertetése és a kémiai stabilizálószeres jellemzése

E fejezetben bemutatom a hosszú és a rövidtávú stabilizációs talajmikrokozmoszok kísérleti összeállítását.

2.4. kép: A talajminták tárolása a 25 °C-os termosztát szekrényben

2.2.1 A stabilizációs kísérlet ismertetése

Az integrált kémiai és fitostabilizációs szabadföldi kísérletek mikrokozmosz előkísérleteihez a Toka-patak menti területről és a bányaudvarról vettük a talajt. Szárítás, porítás és szitálás után e kétféle talajhoz adagoltuk a kiválasztott stabilizálószereseket 2 és 5 tömegszázalékba.



2.5. ábra: A bányaudvari talaj mikrokozmosz kísérleti összeállításának szemléltetése

A nemzetközi szakirodalomban fellelhető stabilizálószeres listájából és a korábbi (hosszútávú stabilizációs kísérletekből szerzett) tapasztalatokból kiindulva a laboratóriumi mikrokozmosz kísérletekhez tatabányai erdőművi pernyét, vörösiszapot és kétféle vas-mangán csapadékot választottunk ki. A hosszútávú kísérletek oroszországi pernyéit is szeretnénk volna ismét kipróbálni, de ezeknek későbbi szabadföldi alkalmazását a hatóság nem engedélyezte, ezért nem folytattunk velük további vizsgálatokat.

A stabilizálószerrel kezelt, illetve a kontroll mintákat 1,5 kg-os edényekbe helyeztük, s az összehasonlíthatóság érdekében a korábbi hosszútávú stabilizációs kísérletekkel megegyezően a nedvességtartalmukat a kapilláris víztartó képesség 60%-ának megfelelő értékre állítottuk be. A talajmintákat ezt követően (az edények tetejét félre tolván) 25 °C-on inkubáltuk, kéthavonta, illetve mintavételkor átforgattuk, víztartalmukat pótoltuk.

A felhasznált adalékanyagok jellemzése:

A **vas-mangán hidroxid csapadékok** a Ráckevei és a Csepeli ivóvíztisztító műben keletkeznek az ivóvíz vas-mangántalanítása során. Mindkét kezelőüzemben ózonnal oxidálják a nyersvízben oldott vasat és mangánt, majd homokszűrővel nyerik ki a kezelt vízből. A szűrőről a csapadékot mosással távolítják el, az öblítővíz szárazanyag tartalma ekkor 1% alatti. A csapadékok besűrítése már különbözik a két kezelőüzemben:

- **Ráckeven** egyszerű üleptéssel történik nyitott földmedencékben, szárazanyag tartalma a szárítás körülményeitől és időtartamától függően változó, maximum 30%.

- **Csepelen** derítő berendezésben sűrítik az iszapot. Itt először CaOH-t adagolnak a csapadékhoz, majd utána préselik. Szárazanyag tartalma 35-40%. Az éves szinten keletkező 20-25 t nem veszélyes hulladéknak minősülő csapadékokat jelenleg hulladéklerakón helyezik el.

Mind a ráckevei, mind a csepeli vas-mangán csapadék azért lehet kedvező a toxikus fémekkel szennyezett talajok stabilizálására, mert a szakirodalom szerint a még teljesen el nem oxidált vas-mangán vegyületek (hidroxidok, oxihidroxidok) az arzént, kadmiumot, ólmot, nikkelt és a cinket erősen magukhoz kötik, lecsökkentve ezzel mobilitásukat, felvehetőségüket. A CaOH-t tartalmazó csepeli csapadék pedig lúgosabb kémhatása révén elviekben még tovább csökkenti a fémkationok talajbéli mobilitását oldhatatlan fém-hidroxidok képzésével.

A kísérletekhez felhasznált **vörösiszap** a bauxit tömény lúggal történő feltárása során keletkezett a már régen nem működő almásfüzitői timföldgyárban. Magyarországon jelenleg veszélyes hulladéknak minősítve hatalmas mennyiségben található nyílt felszínű javarészt körtöltéses, kisebb részt völgyzárógátas tározókban. A vörösiszap a visszamaradó nátrium-hidroxid miatt erősen bázikus tulajdonságú (pH-ja akár 12–13 körüli is lehet), melynek köszönhetően rövid idő alatt képes a mozgékony fémionokat oldhatatlan csapadékká alakítani. Ugyanakkor rengeteg értékes oxidot (TiO_2), hidroxidot, illetve oxihidrátot tartalmaz, melynek köszönhetően erősen adszorbeálja a toxikus fémeket.

A negyedik adalékanyagként választott, veszélyes hulladéknak minősülő **tatai pernye** a régen bezárt hajdani tatabányai I. számú erőmű füstgázából leválasztott szilárd anyag. Általánosságban a magas szilikát tartalma következtében köti meg hatékonyan a fémeket. A szilikátok bomlása során ugyanis kovasav, Al-hidroxid illetve az agyagásványok képződésére lehetőséget adó (allofán) átmeneti bomlástermék keletkezik. A bomló szilikát felületén tehát egy vékony agyagásványhártya képződik, amely agyagásványképződés közben képes a nehézfémeket visszakötni atom, illetve molekularácsba, teljesen immobilizálva azokat.

2.6. ábra: Balról jobbra, fentről lefelé a mezőgazdasági terület talaja, a bányaudvar talaja, a csepeli csapadék, a vörösiszap, a ráckevei csapadék és a tatai pernye látható.

Az állandó hőmérsékleten tartott talajmintákban a stabilizálószer hatására összetett folyamatok játszódnak le, melyek során a fémek oldhatósága, mobilitása, biológiai felvehetősége, és ezáltal toxicitásának mértéke is változik. Ezen folyamatokat nyomon követése érdekében bizonyos időközönként az inkubált talajokból mintát vettünk.

2.3 A toxikus fémek stabilizációs kísérleteinek monitoringja

2.3.1 Mintavétel

A rövidtávú kísérletek inkubált talajaiból 10, 20 és 45 nap elteltével vettünk mintákat, hogy az összekeverés utáni folyamatokról részletesebb képet nyerjünk. A harmadik mintavétel időpontja azért esett a kezelést követő 45. napra, mert szeretnénk volna a stabilizációs folyamatok elejét kimérni, ugyanis a 2 és 1,5 évig nyomonkövetett hosszútávú kísérletek kezdetén az adalékoktól és koncentrációjuktól függő ellentétes folyamatokat tapasztaltunk, ezért szeretnénk tudni, hogy mik ezek a változások a folyamat elején, a talaj és stabilizálószer összekeverése után.

A kísérletben használt adalékanyagok stabilizáló hatását hosszabb távon is nyomon követtük, hogy az adalékanyagok jóságát, szabadföldi alkalmazhatóságát becsülni tudjuk. Ezért a mikrokozmoszokból 8,5 hónap után is mintát vettünk.

2.1. Táblázat: A kísérlet időrendje

Időpont	Történes	Kísérlet időtartama	Monitoring/Mérések
2006.02.17.	Kísérlet indul		
2006.02.27.	1. mintavétel	10 nap	kémiai és ökotoxikológiai
2006.03.09.	2. mintavétel	20 nap	kémiai és ökotoxikológiai
2006.14.03.	3. mintavétel	45 nap	kémiai és ökotoxikológiai
2006.11.02.	4. mintavétel	8,5 hónap	kémiai és ökotoxikológiai

A kísérlet során vett minták jelei:

KK	BK	Jelmagyarázat:
K2TP	B2TP	K: Gyöngyösesorosi mezőgazdasági talaj
K5TP	B5TP	B: Bányaudvari talaj
K2VI	B2VI	K: kezeletlen kontroll
K5VI	B5VI	TP: tatai pernye
K2R	B2R	VI: vörösiszap
K5R	B5R	R: ráckevei Fe-Mn csapadék
K2Cs	B2Cs	Cs: csepeli Fe-Mn csapadék
K5Cs	B5Cs	2, 5: 2, illetve 5%-ban adagolva

2.3.2 Talajkémiai vizsgálatok

A talajminták fémtartalmát az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézetében analizálták levegőn tömegállandóságig szárított talajból a következő feltérési módszerek segítségével:

- **Királyvizes feltérás** az MSZ 21470-50:1998 szerint. Az összes fémtartalmat adja meg.
- **Lakanen-Erviö kivonat** az MSZ 20135:1999 szerint. A sav (ecetsav) és komplexképző szer (EDTA) által kioldható fémtartalmat adja meg, az egyes szakemberek szerint ez a növények által felvehető toxikus fémtartalmat modellezi.
- **Acetátos kivonat** az MSZ 21978-9:1998 szerint. A 4,5 pH-jú ecetsavoldattal kivonható (ionos formában oldható), mobilis fémtartalmat jellemzi.
- **Vizes kivonat** az MSZ 21978-9:1998 szerint. A talaj saját pH-ján a vízzel kioldható fémtartalmat adja meg.

A Lakanen-Erviö, az acetátos és a vizes kivonat esetén a száraz talaj-oldószer arány 1:10.

A szennyezőanyagok (toxikus fémek) vizsgálata ICP plazmaemissziós spektrometriás elemanalízisekkel történt, JY Ultima 2. plazmaemissziós spektrométerrel az MSZ 21978-9:1985 szerint.

2.3.3 Környezettoxikológiai vizsgálatok a mikrokozmosz kísérletek követésére

A stabilizálószerrel kezelt talajok toxikusságát háromféle teszttel vizsgáltuk:

Bakteriális teszt:

Vibrio fischeri lumineszcencia gátlási teszt

Növényi teszt:

Sinapis alba gyökér- és szárnövekedés gátlási teszt

Bioakkumulációs teszt:

5 napos gyors teszt *Sinapis alba* tesztnövényel

Mindhárom teszt a BME MGKT-n talajra kifejlesztett direkt kontakt teszt.

3 A kísérletek eredményei

Publikálás alatt

4 Összefoglalás

Az egyes adalékanyagok stabilizáló hatását talajokként (Kató földjéről származó és bányaudvari talaj) táblázatosan foglaltuk össze. A táblázat az egyes adalékanyagok hatékonyságát mutatják a következő kategóriák szerint: +++ nagyon hatékony, ++ hatékony, + a fémek mobilitását és/vagy a toxikusságot csökkenti, 0 nincs hatása, - a fémek mobilitását és/vagy a toxikusságot növeli.

Megjegyzés: Mivel a bányaudvari talajok esetén a *Vibrio fischeri* teszt minden adalékanyag esetében toxikusság növekedést mutatott, illetve több esetben nincs adatunk (5Cs, 2Tp, 5Tp), ezért ezt az összegzett kiértékelésből kihagytuk.

4.1. Táblázat: Adalékanyagok hatása a bányaudvari talajra

Kezelés Bányaudvar	Vizes kivonat	Acetátos kivonat	Bioakkumuláció	Növényi toxicitás
2% vörösiszap	+++	+	+	+
5% vörösiszap	+++	++	-	+
2% ráckevei cs.	+	+	+	+++
5% ráckevei cs.	++	+++	+	++
2% csepeli cs.	+	+++	+	+
5% csepeli cs.	+++	+++	-	+
2% tatai pernye	++	-	-	0
5% tatai pernye	+	0	-	-

Az összefoglaló táblázat alapján látható, hogy a bányaudvari talaj esetén a legjobb stabilizálószernek a kémiai és biológiai eredmények alapján az **5% ráckevei csapadék** bizonyult, illetve jó hatásfokkal immobilizálta fémeket és csökkentette a toxicitást a **2%-ban alkalmazott vörösiszap, csepeli csapadék és ráckevei csapadék**. A kémiai eredmények alapján az 5% vörösiszap és csepeli csapadék is hatékonynak bizonyult, azonban a bioakkumulációs teszt eredményei alapján több fém felvételét is serkentették. A tatai pernye ugyan a vizes kivonat alapján csökkenti a fémek oldhatóságát, azonban erősebb oldószerrel vizsgálva, illetve a bioakkumulációs és toxikológiai teszt alapján a fémek mobilitását növeli a bányaudvari talajban.

4.2. Táblázat: Adalékanyagok hatása a Kató földje talajra

Kezelés	Vizes kivonat	Acetátos kivonat	Bio-akkumuláció	Növényi toxicitás	Bakteriális toxicitás
2% vörösiszap	+++	+	++	0	+
5% vörösiszap	+++	++	+	-	-
2% ráckevei cs.	+	+	+	++	-
5% ráckevei cs.	++	++	0	0	-
2% csepeli cs.	+	+	+	+	+
5% csepeli cs.	+++	+	0	++	0
2% tatai pernye	0	0	0	+	+
5% tatai pernye	+	0	0	-	-

A Kató földjéről származó talajok esetében a legmegbízhatóbb stabilizálószernek a **2% csepeli csapadék** bizonyult, mivel ez ugyan csak kis mértékben, de minden vizsgálati szempont alapján csökkentette a fémek mobilitását. Elsősorban a vizes, de az acetátos kivonat alapján is hatékony stabilizálószer az **5% csepeli csapadék**, a **2% ráckevei csapadék**, illetve a **2% vörösiszap**, ezek azonban vagy a növények által felvehető fémmennyiséget (Cs) nem csökkentették, vagy a toxicitást (R és Vi) nem. Az 5% vörösiszap növelte a növényi és a bakteriális toxicitást, az 5% ráckevei csapadék a növények általi felvehetőség és a toxicitás szempontjából nem volt hatékony. A tatai pernye 2%-ban ugyan csökkentette a toxicitást, de a fémek mobilitását a kémiai és bioakkumulációs eredmények alapján nem csökkentette, 5%-ban pedig toxikus hatású volt.