

Természetes folyamatok: biológiai kioldás

1. A MODELLTERÜLET 2
 - 1.1. *A modellterület földtani összefoglalója* 2
 - 1.2. *A modellterületre jellemző meteorológiai adatok* 3
 - 1.3. *A szennyezettséget okozó meddőközet kupacok* 4
 - 1.3.1. *Transzport-modell: a kupacok és környéke* 4
2. KIOLDÁSI MODELLKÍSÉRLETEK 10
 - 2.1. *A kioldás modellezése* 11
 - 2.2. *A modellkísérlethez felhasznált reaktor* 12
 - 2.3. *A kioldási kísérlet eredményei* 14
 - 2.4. *Csurgalékvíz fémtartalma* 15
 - 2.5. *A kioldás anyagmérlege* 23
 - Fém (mg)* 23
 - 2.7. *A kioldási kísérlet követése biológiai és ökotoxikológiai mérésekkel* 26
3. A TALAJ FÉMMEGKÖTÉSE 30
- ÖSSZEFOGLALÁS 32

A szennyezett területeken lejátszódó természetes folyamatok közül a toxikus fémekkel szennyezett területen jellemző biológiai kioldást vizsgáljuk részletesebben.

A vizsgálat részét képezi a természetes területeken található pontszerű és diffúz szennyező forrásokból kiinduló szennyezettség transzportjának és viselkedésének szabadföldi vizsgálata, valamint a folyamatok laboratóriumi szintű modellezése, melyből a kockázatszámításhoz szükséges olyan paramétereket kapjuk meg, amelyeket a terület egyszeri felmérése alapján nem ismerhetünk meg.

1. A modellterület

A modellterületünk Gyöngyösoroszi, a Toka patak völgye, annak is északi vízgyűjtő területe, ahol a korábbi bányászati és kutatási tevékenység eredményeképpen koncentráltan vagy diffúzan több tízezer tonna meddőközet található kupacok formájában. Ezekről a meddőközet-kupacokról nem lehet pontosan tudni a korukat, mennyiségüket és kémiai összetételüket, melyek alapján a kockázat és a spontán megindult folyamatok lefolyása megbecsülhető és előrejelezhető lenne.

Két tipikus meddőközet kupac felmérése és egy átlagos eset modellezése volt a célunk.

A meddőközet mállása és esővíz általi kilúgzása a mi esetünkben még biológiai kioldással is kiegészül. A biológiai kioldás az egyik jellemző folyamat a toxikus fémekkel szennyezett modellterületünkön, főként annak északi alterületén, ahol a bányászatból származó meddőközet-kupacok diffúzan szennyezik a természetes környezetet.

A szulfidtartalmú ércben lévő piritből vagy a pirit kémiai oxidációjával létrejött elemi kénből, mint redukált szubsztrátokból a kénbaktériumok képesek energiát nyerni, miközben a kén kénssavvá oxidálják. Az így keletkezett kénssavoldat intenzív kioldó és mállasztó hatása felgyorsítja a mállási folyamatokat és a meddőközetben lévő fémek kioldódását.

1.1. A modellterület földtani összefoglalója

A Mátra fő tömegét a miocénben keletkezett piroxén andezit illetve annak változatai adják. Az andezit repedéseit a területen utóvulkáni tevékenység során hidrotermális oldatokból kiváló ásványtársulások töltötték ki, teléreket alkotva.

A telérek leggyakoribb meddőásványai a kvarcmódosulatok (opál, ametiszt, kalcedón), kalcit, barit. A hidrotermális oldatokból kivált különböző szulfidos ércásványok: szfalerit, wurtzit, galenit, kalkopirit, antimonit, és járulékos ásványok.

A hidrotermális oldatok megváltoztatták a kőzet kémiai összetételét is, így keletkeztek a szilikoandezitek, kovásodott andezit, stb. A felszín alatti kőzettestek felszíne erősen mállott, agyagásványosan bomlott, az átmenet fokozatos az üde kőzet felé.

Dél felé a morfológia enyhülésével az andezitet fokozatosan egyre vastagabb negyedidőszaki lejtőtörmelék és lejtő agyag borítja. A lejtőtörmelék különböző méretű, erősen koptatott andezit görgeteg, mely agyaggal keveredik. Felette 1-3 m vastag pleisztocén lejtőagyag található. Délebbre az andezit egyre mélyebbre süllyed.

A Toka patak völgye magába foglalja a nyugat-mátrai ércesedés régiójának tekintélyes részét. A geológiai idők során a vízgyűjtő terület lepusztulásából származó patakhordalékban megtalálhatók a felszíni és felszínközeli ércelések anyagai is az andezit mellett.

A terület hegylábi jellegéből adódóan a patak hordaléka az ellaposodó térszínre érve a szélesedő völgyben lerakódott, így a hordalék nehézfém tartalma rátevéődött az alapértékre. A helyben lévő kőzetek, érc tartalmú telérek mállásából származó autigén, valamint a hegylábi törmelék mállásából eredő allotigén nehézfém tartalom tovább emeli a fémkoncentrációt.

1.2. A modellterületre jellemző meteorológiai adatok

Az 1. és 2. táblázatban a Kékestető és a Budapest külterületére vonatkozó éves átlag csapadék, hőmérséklet és nedvességtartalom található. A transzport becslésénél a két érték középértékéből indulunk ki. Amennyiben ezek a csapadék és hőmérséklet adatok sarokparamétereknek bizonyulnak, a Toka patak völgyére specifikus értékek pontosabb kimérése szükségessé válhat a becslés pontosításához.

1. táblázat: A Kékestetőn mért éves átlag csapadék, hőmérséklet és nedvességtartalom (OMSZ 2003)

Év	Éves átlag csapadék-mennyiség (mm)	Hőmérséklet (°C)	Relatív páratartalom (%)
1982	613,5	6,1	80
1983	567,1	6,2	78
1984	930,1	5,1	81
1985	866,1	4,7	80
1986	640,0	5,7	78
1987	716,4	5,0	79
1988	993,6	5,3	80
1989	716,2	6,2	78
1990	706,3	6,3	74
1991	887,3	4,9	78
1992	494,6	6,3	71
1993	634,4	5,7	73
1994	581,1	6,8	76
1995	891,2	5,6	78
1996	771,3	4,7	-
1997	595,2	5,3	79
1998	954,7	5,7	82
1999	1 111,4	6,1	82
2000	670,4	7,3	74
2001	699,5	5,6	79
2002	831,1	6,9	75

2. táblázat: Budapest külterületén mért éves átlag csapadék, hőmérséklet és nedvességtartalom (OMSZ, 2003)

Év	Éves átlag csapadék-mennyiség (mm)	Hőmérséklet (°C)	Relatív páratartalom (%)
1982	456,8	10,7	73
1983	379,6	11,4	69
1984	528,7	10,2	73
1985	489,5	9,6	72
1986	414,6	10,3	70
1987	618,4	10,0	73
1988	544,1	10,6	75
1989	449,3	11,1	76
1990	465,6	11,5	69
1991	552,3	10,2	70
1992	383,2	11,7	64
1993	472,5	10,7	66
1994	454,8	12,1	68
1995	709,8	10,9	69
1996	526,8	9,8	-
1997	306,2	10,5	71
1998	715,5	11,0	70
1999	745,2	11,0	74
2000	397,0	12,3	66
2001	559,4	11,0	69
2002	518,8	11,9	68

3. táblázat: 1982-2002 között havonként számított átlagértékek a Kékestetőn: évi csapadék és hőmérséklet (OMTSZ 2003)

Hónap	Csapadék (mm)	Hőmérséklet (°C)
Január	35,1	-3,4
Február	40,6	-3,1
Március	47,6	0,0
Április	66,5	5,4
Május	96,4	10,7
Június	85,6	13,3
Július	82,0	15,5
Augusztus	74,9	15,6
Szeptember	61,9	11,0
Október	54,0	6,5
November	68,1	0,6
December	43,2	-2,9

1.3. A szennyezettséget okozó meddőkőzet kupacok

A diffúzan szétszórt alapkőzet és érc keveréke minimum 18 éves maximum 150 éves, a próbafúrások korától függően, mennyisége összességében elérheti a 2–300 000 tonnát (1.kép). A meddőkőzet diffúzan szétszórt mennyiségének becslésekor a bányászati tevékenység során végzett próbafeltárások és fúrások során a vágatokból kikerült kőzet és ércmennyiségből indultunk ki. A kitermelt mennyiségből levontuk a bizonyíthatóan visszatöltött mennyiséget, a többit koncentráltan vagy szétszórtan elhelyezkedő hulladéknak tekintjük.

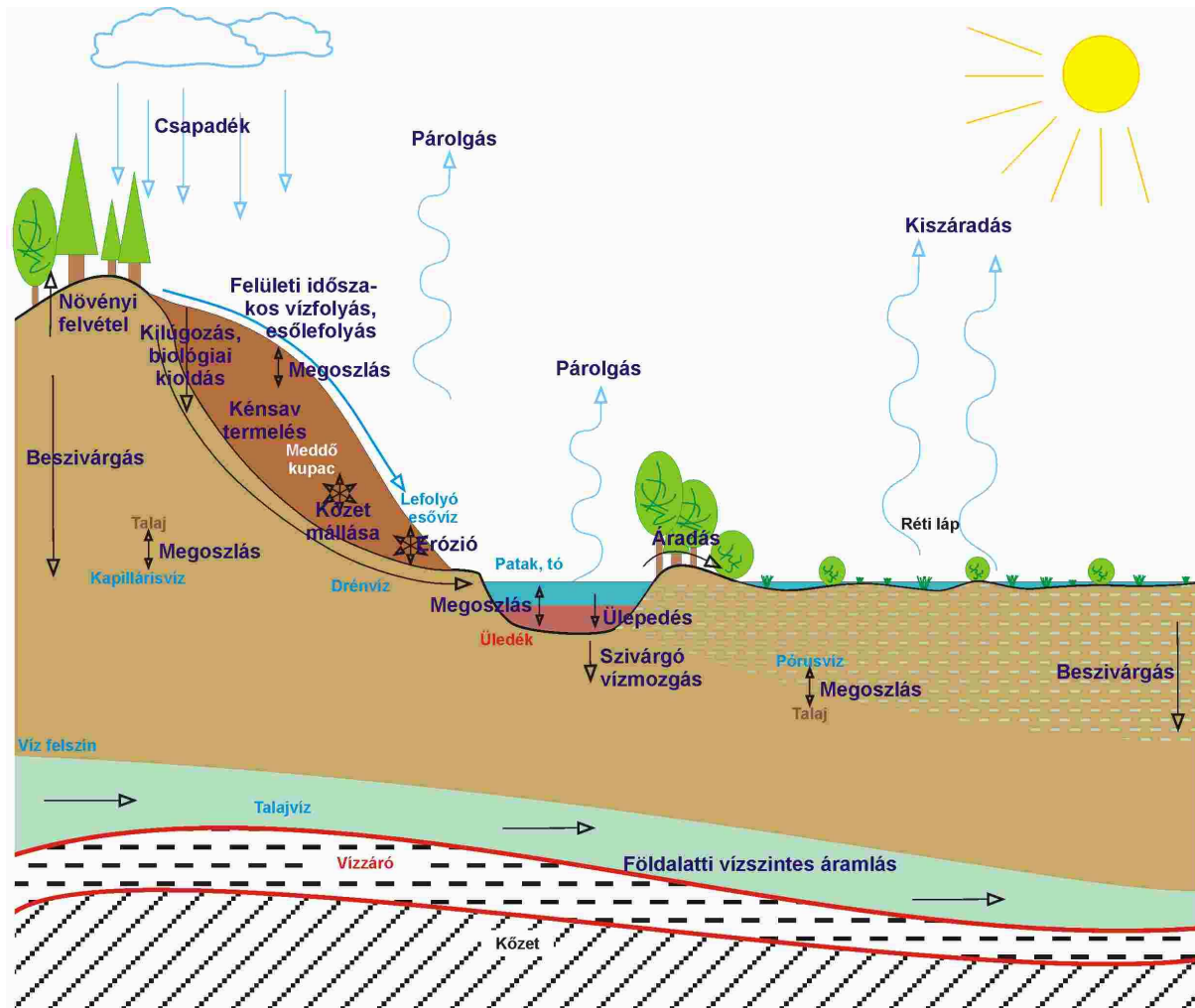
A szétszórt hulladék-kőzet a felszínen mállásnak indult, a fizikai aprózódáson kívül kémiai oxidáció és hidrolízis kezdődött a kőzeten, de a legnagyobb kockázatot jelentő folyamat talán a mikrobiológiai mállás és az azzal járó biológiai kioldás.

Mikrobiológiai tevékenység révén kénsav keletkezik a szulfidból, amely a szétszórt hulladéokra érkező csapadék hatására beszívárog a kupacok anyagába, a környező és a hulladék alatti talajba, valamint nagyobb esőzések alkalmával lezúduló esővízzel távolabbi helyekre kerül, belefolyhat a patakba vagy mélyebben fekvő területekre kerülhet.

A pirit kémiai és mikrobiológiai kioldásához járul a fémtartalmú ércek hasonló folyamatokban történő feltáródása és kioldása, amely nemcsak a talaj és talajvíz savanyodását okozza, de a hulladék érc és a kőzet fémtartalomtól függően toxikus fémszennyeztséghez is vezet. A toxikus fémek a vízzel együtt, a vízben oldva vagy a kupacokról lemosott szilárd anyag és üledék formájában mozognak. Az oldott forma koncentrációja függ a pórusvizek és átszivárgó vizek pH értékétől, hígulásuktól és környező talajok ioncserélő (szűrő) kapacitásától, valamint a felszíni vizek üledékein történő megoszlástól, az üledékek adszorpciós kapacitásától.

1.3.1. Transzport-modell: a kupacok és környéke

A veszélyes bányászati hulladékok szétszóródott lerakatának viszonyait és a belőlük kiinduló transzportot a 1. ábra mutatja.



1. ábra: A meddőkőzet kupacok terjedési modellje

1.3.2. A kupacok anyaga

A meddőkőzet kupacok anyagának toxikus fémtartalmát felmértük, néhány eredményt mutat a 4. - 7. táblázat.

4. táblázat: Az Új-Károlytáró akna közelében lévő kupacról és környező talajból és felszíni vízből vett minták fémtartalma (mg/kg)

Fém/HÉ	001	002	003	004	005	006	Talaj	Víz (µg/l)
As/15	133	584	241	115	232	226	nm	1,42
Cd/1	2,98	0,71	0,26	0,09	0,49	1,26	0,41	0,47
Cu/100	16,2	33,4	11,1	9,9	44,1	84,8	17,2	3,52
Pb/70	454	155	14,1	99,6	139	385	39,8	1,38
Zn/250	576	200	101	54,3	198	435	143	139

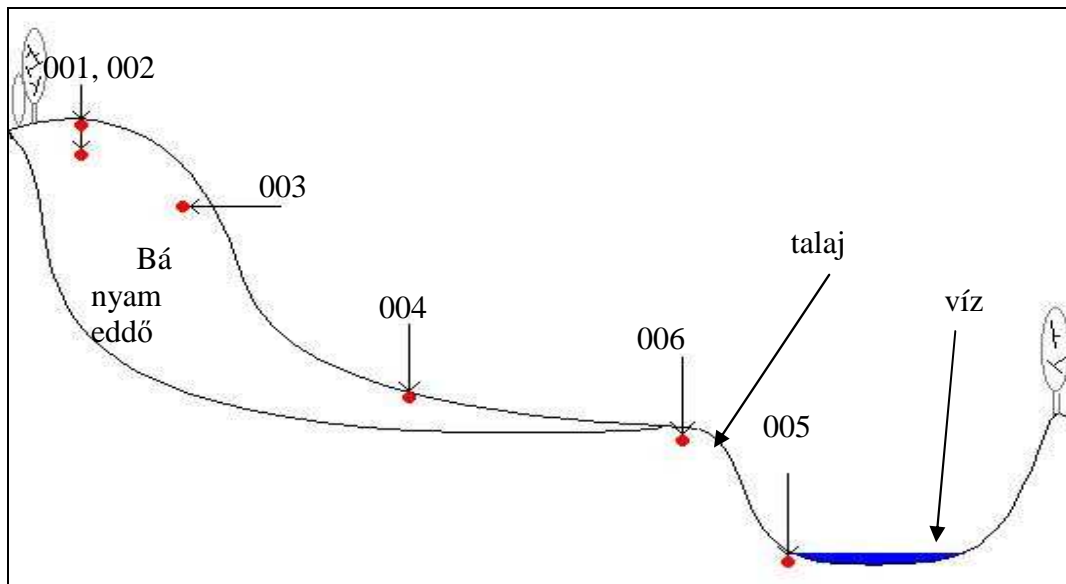
HÉ: határérték

nm: nem mértük



1 kép: Új Károly táró meddőhányója

A mintavételezés vázlatát a 2. ábra mutatja.



2. ábra: Mintavétel a károlytárói kupacból

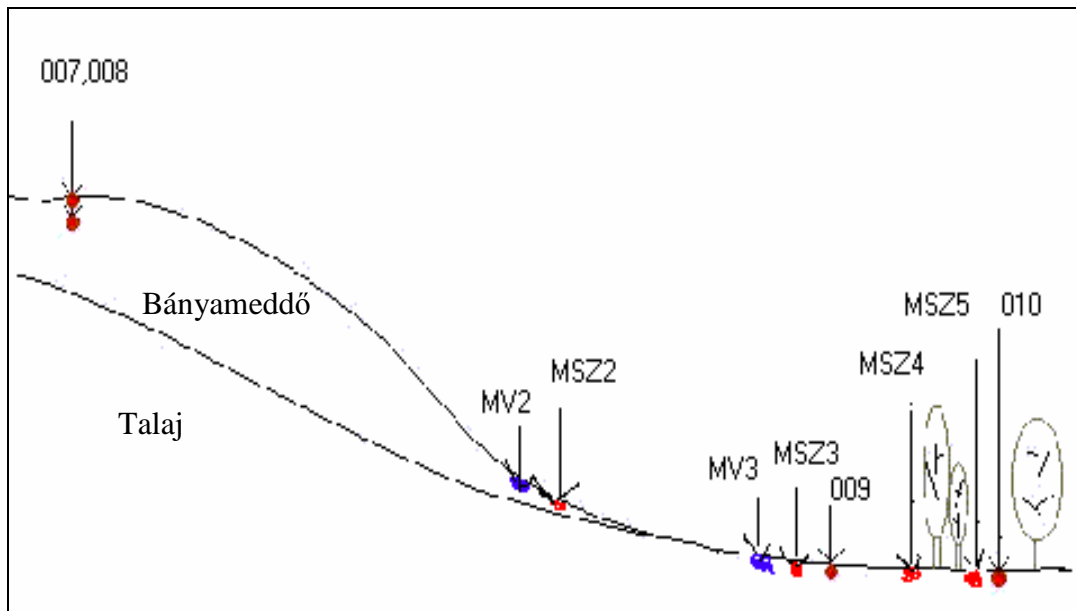
A mintavételi vázlat alapján is láthatjuk, hogy 1–5 minták a kupac anyagából, a 6. minta és "Talaj" nevű minta már talaj jellegű, kinézetű volt. A vízminta a kupac lábánál lévő lapályos részen folyó kialakult tavacska partjáról vettük.

A mátraszentimrei lejtősakna meddőhányója igen nagy méretű, szétszóródott. A meddőközvet kopasz, de a környező talajon, szennyezettsége egyelőre kérdéses, dús növényzet található (2. és 3. kép). A meddőhányóból egy forrás csörgedezik, ezt láthatjuk a 3. képen. A víz lassan, de biztosan szállítja a felhígult csurgalékot és a mállással keletkezett finom törmeléket.

Ezen a helyszínen történt mintavételezés vázlatát mutatja a 3. ábra, a minták fémtartalmát az 5. táblázat.



2. kép: A mátraszentimrei lejtősakna meddőhányója



3. ábra: Mintavétel a mátraszentimrei kupacból

5. táblázat: A mátraszentimrei meddőkőzet kupac mintáinak összfémtartalma (mg/kg)

	007	008	009	010	B határérték
As	572	341	2 230	3240	15
Cd	5,02	3,92	1,59	1,35	1
Cu	118	244	18,4	32,3	100
Pb	15 600	13 200	409	194	70
Zn	1 060	1 260	318	315	250



3.kép: Mátraszentimrei főakna meddőhányója (Msz1 talaj mintavételi helye)

A heterogenitások miatt a hulladéklerakatot ismételt mintázásnak vetettük alá és az összfémtartalomon kívül a Lakanen-Erviő extraktumból mérhető mozgékony fémtartalmat is analizáltuk (6. táblázat).

6. táblázat: A mátraszentimrei meddőkupac kiegészítő mintázása: összfémtartalom (mg/kg)

	B talaj mg/kg	B t.víz µg/L	Főakna Msz1 talaj	Lejtős Msz2	Lejtős Msz3 talaj	Lejtős Msz4 talaj	Lejtős Msz5 talaj	Víz	
								Mv2 µg/l	Mv3 µg/l
As	15	25	nm	nm	nm	nnm	nm	18,7	3,61
Cd	1	5	15,6	0,97	1,01	1,04	0,43	12,6	32,5
Cu	100	200	95,5	40,2	30,6	111	26,6	33,2	125
Pb	70	10	1 760	631	103	70,2	63,8	5,07	75,4
Zn	250	200	2 800	157	256	165	104	2 060	5 120

nm: nem mértük

Az adatokból látható, hogy a kupacok heterogének, anyaguk kémiai összetétele méterről-méterre is változik. Meglepő, hogy a meddőkőzet-kupacok körüli talajok fémtartalma nagyságrendben azonos, sokszor még nagyobb is, mint a kupac anyagáé. Feltételeztük, hogy a kupacok környékének talaja másodlagosan szennyeződött, a kupacok meddőanyagából kioldott ionos állapotú fémek adszorpciója által. Ezt az elképzelést bizonyítják a kőzet- és talajminták összfémtartalma mellett a mobilis fémek koncentráció-értékei, melyeket a 7. táblázat mutat.

Az adatokból látható, hogy a kupacok heterogének, anyaguk kémiai összetétele méterről-méterre is változik. Meglepő, hogy a kőzetkupacok körüli talajok fémtartalma nagyságrendben azonos, sokszor még nagyobb is, mint a kupac anyagáé. Feltételeztük, hogy a kupacok környékének talaja másodlagosan szennyeződött, a kupacok meddőanyagából kioldott ionos állapotú fémek adszorpciója által. Ezt az elképzelést bizonyítják a kőzet- és talajminták összfémtartalma mellett mért mobilis fémkoncentráció értékek.

7. táblázat: A mátraszentimrei meddőkőzet kupac mobilis fémtartalom (mg/kg)

	Főakna Msz1 talaj	Lejtős Msz2	Lejtős Msz3 talaj	Lejtős Msz4 talaj	Lejtős Msz5 talaj
As	nm	nm	nm	nm	nm
Cd	9,43	0,58	0,64	0,54	0,14
Cu	27,6	14,9	16,3	59,1	4,23
Pb	456	8,34	1,19	7,03	0,6
Zn	1 390	53,1	129	39,8	15,9

A meddőkőzet kupacok átlagos jellemzőit a 8. táblázat foglalja össze: a kupacok anyaga különböző forrásokból, különböző próbafúrásokból származik, emiatt jellemzőiben és összetételükben nagy különbségek lehetnek.

8. táblázat: A meddőkőzet kupacok néhány jellemzője

Mélység (cm)	pH	Redoxpotenciál (mV)	Vezetőképesség (mS)	Hőmérséklet (°C)
<20	1,98 – 4,10	197 – 287	0,35 – 7,29	25,0 – 25,9
20-50	2,23 – 2,89	206 – 276	2,43 – 5,33	25,5 – 25,9
50<	2,06 – 3,17	206 – 282	2,31 – 6,67	25,6 – 26,3

A növényzet által még nem borított, tehát 20-50 éves kupacok felső 10-20 cm-es rétege általában már erősen mállott és nagymértékben kilúgzódott. Ez a mállási folyamat egyes helyeken már annyira előrehaladott, hogy gyér növényzet megtelepedése is előfordul. A mállás eredményeképpen finomszemcsés agyagos törmelék keletkezik, mely bemosódik a lerakat pórusaiba és elzárva azokat csökkenti a beszivárgás mértékét. Az atmoszférával közvetlenül érintkező felső 20 cm-es réteg alatti anyag sokkal homogénebb és stabilabb mind a pH, mind a redox és a vezetőképesség szempontjából. A hőtermelés jellemző a pirit kémiai oxidációjára, amely exoterm folyamat (11,7 MJ/kg pirit), mind a mikrobiológiai pirit-oxidációra. A pirit-oxidációra hajlamos hasonló kupacok akár 70 °C-os hőmérsékletet is elérhetnek, de száraz körülmények között a kén kémiai oxidációja akár öngyulladásához is vezethet.

2. Kioldási modellkísérletek

Az egyik jellegzetes kupacból származó átlagos mintával laboratóriumi kioldási kísérleteket végeztünk. Három szituációt modelleztünk:

1. Nagyobb magasságú kupac, ahol az eredeti feltalajt nem éri el a beszivárgó víz,
2. Szétszóródott lapos kupac, ahol a beszivárgó víz eléri a kupac alatti talajréteget,
3. A kupac kioldásából származó savas oldat találkozása friss talajjal (pl. mélyebben fekvő területeken).

A meddőkőzet és a talaj fémtartalmát két különböző kivonatból is mértük: királyvizes feltárással kapottból az összfémtartalmat, az acetátpufferes kivonatból a mobilis fémtartalmat. A királyvizes összes létező fémformát tartalmazza a másodlagos kötésekkel vagy ionosan kötött formától az atomrácsba és molekularácsba ékelt építőkövekig. Az acetátpufferes kivonat az ún. mobilis fémtartalmat, az ionosan kötött, mozgékony, ioncserével könnyen mobilizálódó, növények által is felvehető fémformákat tartalmazza.

A kísérlet két-két csak meddőtartalmú, illetve talajtartalmú mikrokozmoszban folyt. Az azonos összeállításúak sem tekinthetők párhuzamosoknak, hiszen minden mikrokozmosznak saját sorsa, evolúciója van, ebből adódóan különbségek várhatóak.

A kísérlet időtartama 2 hónap volt, a kísérlet követésére integrált kémiai-biológiai-ökotoxikológiai módszeregyüttest alkalmaztunk.

- Kémiai vizsgálatok: a csurgalék pH-jának és fémtartalmának mérése, a kioldásnak kitett kőzet és talaj fémtartalma kezdeti és végállapotban, hőmérséklete
- Biológiai vizsgálatok: a kőzet és a talaj összsejtszáma és kénsavtermelő baktériumszáma
- Ökotoxikológiai vizsgálatok: a csurgalék toxicitása három trófikus szintről származó tesztorganizmussal: *Vibrio fischeri*, növény, vizibolha

A kísérletekhez felhasznált meddőkőzet és talaj jellemzése

A meddőkőzet kupacokról vett mintákat aprítottuk és homogenizáltuk, majd összekeveréssel egy, a területre jellemző átlagmintát igyekeztünk létrehozni. Az egyes reaktorokat ugyanazzal a homogenizált anyaggal töltöttük meg, ennek ellenére várhatóak különbségek, hiszen a szemcséken belül bármi lehetséges, az egyikbe kerülhet egy ércdarab, a másikba pedig valódi meddő, úgyhogy ezt az eredmények értékelésnél figyelembe kell venni.

A talaj szennyezetlen, átlagos erdőtalaj volt, melyet vékony rétegben terítettünk a meddőanyag alá a kísérleti reaktorokban. A talaj és a meddőanyag fémtartalmát a 9. és a 10. táblázatban tüntettük fel.

A táblázatok kiemelkedő koncentrációadatai is mutatják a meddőkőzetnél gyakran előforduló jelenséget: az ércdarabok heterogén jelenlétét a meddőkőzetben. Az igen nagy ólomkoncentráció annak köszönhető, hogy a meddőanyag mellett jelentős mennyiségű érc is került a kivett mintákba (v.ö. kupacok mintázása és fémtartalmai). Rendkívül figyelemreméltó eredmény a Lakanen-Erviő eljárással kivonható ólom nagy mennyisége. Ez a nagy mozgékony ólomarány jellemző a Toka-patak völgyének érceire, hulladékaira és szennyezettségére, melynek további vizsgálata és okának felderítése nagy tudományos és gyakorlati jelentőségű.

9. táblázat: A kioldási kísérletben használt meddőkőzet és talaj összfémtartalma királyvizes extraktumból mérve (mg/kg)

Elem	Meddőkőzet fémtartalma (mg/kg)	Talaj fémtartalma (mg/kg)
Ag	21,2	0,14
As	216	36,8
Ba	19,4	155
Cd	11,9	0,41
Co	0,50	16,8
Cr	0,53	13,6
Cu	107	17,2
Mo	0,75	0,70
Ni	0,36	7,95
Pb	13 100	39,8
Se	1,25	1,01
Sn	0,96	1,54
Zn	2 260	143

10. táblázat: A kioldási kísérletben használt meddőkőzet és talaj mobilis toxikus fémtartalma Lakanen-Erviö extraktumból mérve (mg/kg)

Elem	Meddőkőzet fémtartalma (mg/kg)	Talaj fémtartalma (mg/kg)
Ag	0,03	0,01
As	16,2	0,39
Ba	3,60	35,4
Cd	0,27	0,06
Co	0,11	2,96
Cr	0,15	0,12
Cu	3,52	2,27
Mo	0,09	0,05
Ni	0,15	0,24
Pb	9 380	11,5
Se	0,08	0,17
Sn	0,32	0,10
Zn	53,0	4,57

2.1. A kioldás modellezése

A kioldás modellezésének kettős célja van. Egyrészt az esővíz kioldó hatásának modellezése, acélból, hogy megítélhessük a terület jellegzetes hulladékának, az ércel keveredett nyers kőzetnek esővíz hatására bekövetkező viselkedését, a változásokat, a mállási folyamatokat, a mikrobiológiai folyamatokat, a lehetséges és várható kibocsátást fémenként. Ezeket a paramétereket a kibocsátás és a környezeti koncentráció számításához lehet felhasználni. A további transzport modellezéséhez a kísérletben ki fogjuk mérni a modellterület átlagtalajának szorpciós tulajdonságait, azt az esetet modellezve, amikor a bányászati hulladék viszonylag vékony rétegben helyezkedik el a talajon illetve a meddőkupacokból kimosott fémtartalmú savanyú víz egy talajrétegen átszűrődve halad tovább. A talaj szűrőkapacitása a kockázat csökkentésének természetes alapja. A fémek fázisok közötti megoszlása viszont a vizek tisztulásával párhuzamosan a talajok elszennyeződését okozza. A fázisok közötti megoszlás és a transzportfolyamatok

modellezéséhez szükséges paramétereket fogjuk kimérni a talajrétegnek meddőanyag alá történő helyezésével.

A természetes folyamat élethű, de kontrollált modellezését un. mikrokozmoszban végezzük. Az esővizet rendszeres permetezéssel helyettesítjük, a rendszerből kikerülő oldatot drénrendszer segítségével fogjuk fel, és laboratóriumi analízisnek vetjük alá. A folyamat követése a csurgalék és a maradék talaj jellemzésével, integrált kémiai-biológiai-ökotoxikológiai mérési módszerrel történik. A csurgalék vizsgálata folyamatosan, a szilárd anyagé a kísérlet elején és végén történik. 2–2 edény képviseli a talajréteg nélküli és talajrétegen átszivárgó csurgalék esetét. Meg kell jegyeznünk, hogy mikrokozmosz tesztek esetében, akárcsak a természetes ökoszisztémáknak minden mikrokozmosznak saját sorsa, evolúciója van, tehát ne várjunk az azonos összeállítású reaktoroktól azonos eredményt.

2.2. A modellkísérlethez felhasznált reaktor

A kioldási modellkísérletekhez felfele bővülő szájú műanyagból készült töltött oszlopreaktorokat használtunk. A meddőkőzetből való kioldást 4 reaktorban modelleztük. A kísérlet párhuzamosan 2 db tiszta meddőkőzet réteget tartalmazó reaktorban (M1, M2) és 2 darab talajrétegre helyezett meddőrétet tartalmazó reaktorban (T1, T2) folyt.

Talajréteget is tartalmazó reaktorok (4. ábra)

A 6 literes műanyag reaktor-tartályok talpán körkörösén a talp külső szegélye mentén több 6 mm átmérőjű, lyukat fúrtunk, azért, hogy a reaktorban keletkezett csurgalékvíz kifolyhasson. Ezután, 5 cm vastag kavicságyat helyeztünk a reaktor fenekére, melyen a csurgalékvíz átfolyhatott.

A kavicságyra 1 kg talajt tettünk egy réteget alkotó poliamid hálóban elhelyezve, úgy, hogy a talaj tökéletesen kitöltse a reaktor fala és a háló közötti rést. A víz a kb. 6-8 cm vastag talajrétegen folyhatott át. A talajréteget 4,5 kg aprított meddőkőzettel borítottuk be.

A csurgalékvizet a reaktor fenekén található műanyagtálban gyűjtöttük össze. A tál a reaktorral azonos műanyagból készült. A tál aljzatának koncentrikus mintázata megakadályozta a csurgalékvíz és a reaktor feneke közötti kontaktus létrejöttét.

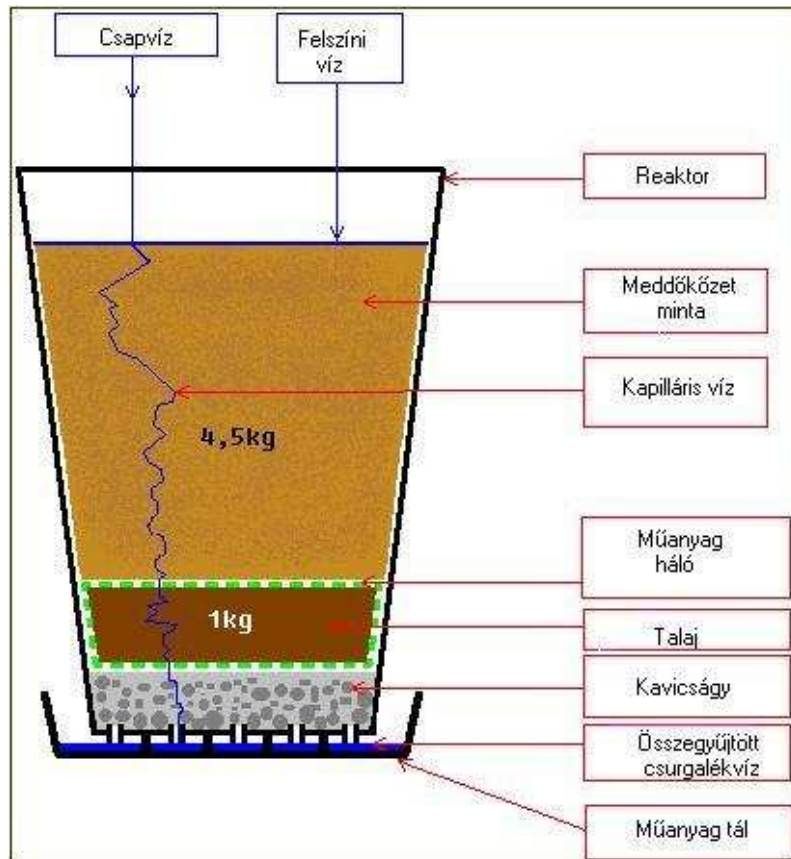
2.2.1. Talaj nélküli reaktorok

A “T” -vel jelölt reaktorokhoz hasonlóan még két reaktor készült, ezekből azonban hiányzott a kőzet alatt elhelyezkedő talajréteg. Következésképpen, az “M” reaktorokat a kioldás modellezésére és a csurgalékvíz monitorozására használtuk, míg a “T” reaktorokon megfigyelhettük a talaj puffer- és szorpciós kapacitását is.

A létrejött csurgalékvíz-mennyiség és annak nehézfém-tartalma nagyon hasonló volt mind a 4 reaktorban, tekintettel arra, hogy a meddőkőzetmennyiség és a reaktorba adagolt vízmennyiség mind a 4 esetben azonos volt.

Tehát az M és T reaktorokban észlelt különbségek a talaj puffer hatásának tulajdoníthatóak. Megjegyzendő, hogy a létrejött csurgalékvízmennyiség nem haladta meg a 200 cm³-t, ezért a víz soha nem csordult ki a gyűjtőtálból.

A csurgalékvíz mennyiségét megmértük és szűrőpapíron átszűrtük egy polietilén (HDPE) palackba.



4. ábra.: A kioldási kísérletekhez használt laboratóriumi modell-reaktor

Mivel a csurgalékvíz pH-ja minden esetben 3,5 alatt volt, a vizet nem tartósítottuk savanyítással. Megmértük a víz pH-ját és 4 °C állandó hőmérsékleten tartottuk a hűtőszekrényben.

2.2.2. A kioldás modellezése öntözéssel

Ahhoz, hogy a minták nedvességtartalma megmaradjon és a *Thiobacillus*-szám-növekedés maximális szintet érjen el, a 3 hónap leforgása alatt kb 2,4 dm³ csapvízzel öntöttünk (nedvesen tartottuk) illetve mostunk minden reaktort (11. táblázat).

11. táblázat: Termelődött összes csurgalékvíz és adagolt összes víz mennyisége

Termelődött csurgalékmennyiség (ml)					Adagolt vízmennyiség (ml)				
	minták					minták			
nap	T1	T2 (ml)	M1 (ml)	M2 (ml)	nap	T1 (ml)	T2 (ml)	M1 (ml)	M2 (ml)
Σ 84	1279	1292	1333	1267	Σ 91	2402	2402	2402	2402

A nedvességtartalom pótlása céljából, kéthetente 15-20 ml csapvizet öntöttünk a mintákra. Ez a víz soha nem jelent meg a reaktor műanyagtálcaiban.

A csurgalékvíz minta begyűjtéséhez, a kísérlet első havában hetente egyszer öntöttünk csapvízzel, míg a későbbiekben csak kéthetente. Alkalmanként 200 ml csapvizet adagoltunk minden reaktorba. Ezt a vízmennyiséget kedd délutánonként öntöttük a mintára, míg a csurgalékvizet a következő nap reggelén gyűjtöttük be. A víz minden esetben 8 óra alatt folyt át a reaktoron. A víz lassú áthaladásának köszönhetően a fémek kioldása erőteljes volt savas környezetben.

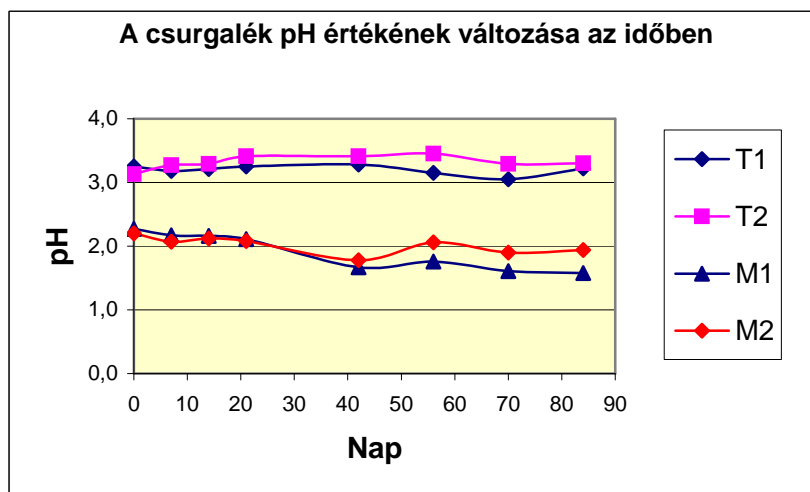
2.3. A kioldási kísérlet eredményei

A kioldási kísérletben nyert csurgalékvizek mérési eredményeit a 12. táblázat és az 5. ábra mutatja.

12. táblázat: A csurgalékvíz pH változása

Reaktor	0. nap	7. nap	14. nap	21. nap	42. nap	56. nap	70. nap	84. nap
T1	3,25	3,18	3,21	3,25	3,28	3,15	3,05	3,22
T2	3,13	3,27	3,29	3,41	3,41	3,45	3,29	3,30
M1	2,27	2,17	2,16	2,11	1,67	1,76	1,61	1,58
M2	2,20	2,07	2,12	2,08	1,78	2,06	1,90	1,94

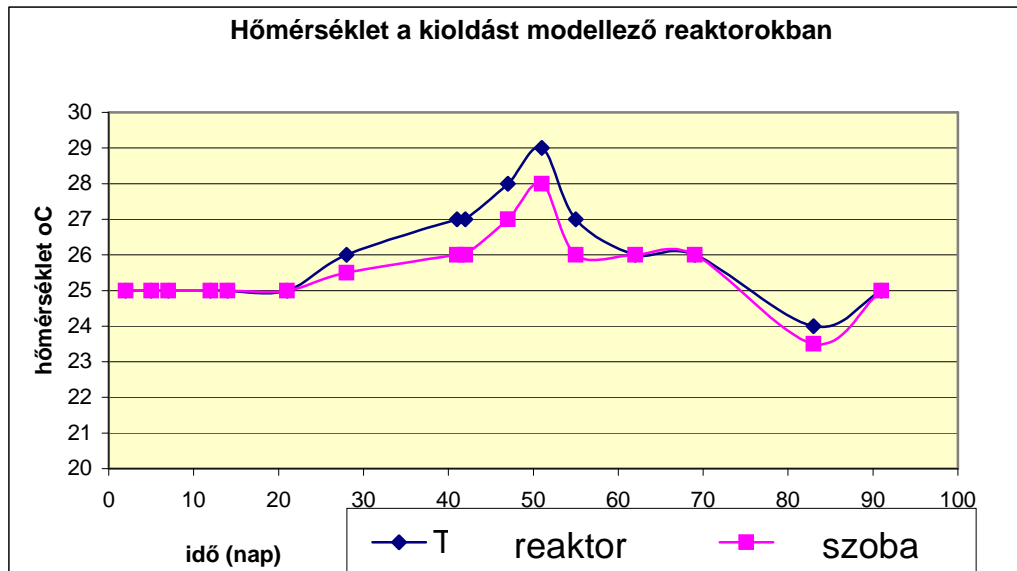
A pH időbeli változása (5. ábra) jól mutatja, hogy a talajréteget tartalmazó reaktorok esetén a csurgalékvíz pH-ja legalább egy egységgel nagyobb a talaj nélküli reaktorokból származó csurgalékvíz pH-jához képest. Ez a nagyobb pH érték a "T" reaktor alján található 1 kg (kb. 8 cm vastag) talajrétegnek tulajdonítható, amely pufferozza a képződött savmennyiséget és ugyanakkor megköti a fémionokat.



5. ábra: A csurgalékvíz pH változása

Az M1 és M2 reaktoroknál a csurgalékvízminták pH-jának állandó csökkenése figyelhető meg. A kénbaktériumok számának növekedésével egyértelműen több H₂SO₄ termelődik, mely a pH csökkenését idézi elő. A két "párhuzamos" M reaktor nagy eltérést mutat, az egyikben kisebb értékre csökkent a pH, feltehetően a nagyobb mikrobiológiai aktivitásnak köszönhetően. A T reaktorokban a talajréteg szorpciós és pH-pufferoló kapacitása várható.

A reaktorokban a külső környezethez képest mérhető hőmérsékletnövekedés a bennük folyó hőtermelő mikrobiológiai tevékenységgel magyarázható (6. ábra).



6. ábra: A meddőkőzet hőmérsékletváltozása és a mért szobahőmérséklet

2.4. Csurgalékvíz fémtartalma

A bányameddő-kupacok környezetében található savas vízfolyások kockázata a pH és a fémtartalom alapján mérhető fel. A csurgalékvíz fémkoncentrációját követjük a modellkísérlet nyomán. Az egyes fémek koncentrációjának változását külön tárgyaljuk minden fontosabb fém esetében.

Alumínium

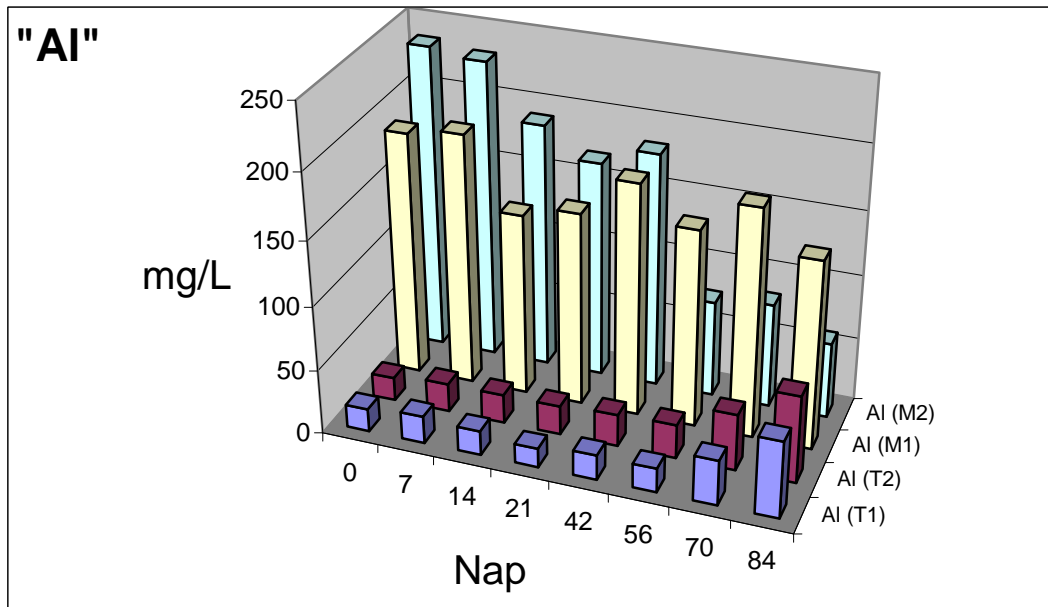
13. táblázat: Al koncentráció a csurgalékvízben, az idő függvényében

Nap	Al (T1)	Al (T2)	Al (M1)	Al (M2)	egység
0.	17,8	18,2	189,0	236,0	mg/L
7.	21,3	22,2	195,0	231,0	mg/L
14.	19,1	22,5	141,0	190,0	mg/L
21.	14,9	22,6	150,0	168,0	mg/L
42.	19,3	25,0	180,0	182,0	mg/L
56.	18,9	26,3	153,0	75,0	mg/L
70.	35,0	44,0	177,0	81,5	mg/L
84.	59,6	67,9	146,0	59,1	mg/L

A kísérlet első két havában mért fémkoncentráció között nagy a különbség, amint az a 13. táblázatban és a 7. ábrán látható. A meddőkőzetből kioldott kezdeti Al koncentráció 200 mg/liter, míg a talajt is tartalmazó reaktor esetében a kezdeti Al koncentrációk egy nagyságrenddel kisebbek.

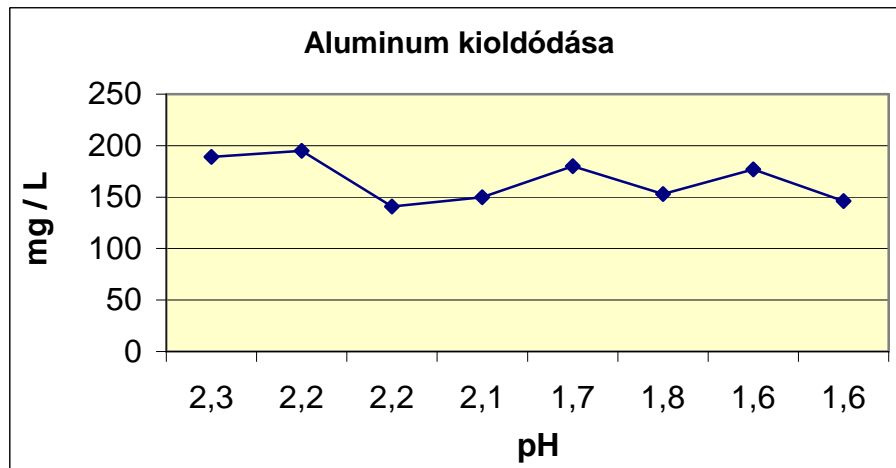
A koncentrációkülönbség a talaj nagy szorpciós kapacitásának tulajdonítható; a talaj visszatartotta az alumínium ionokat.

Mivel a szorpciós kapacitás időben csökken (telítődés?), a talajból kioldott alumínium ionok növekvő tendenciát mutatnak a talaj csurgalékvizében, míg a meddőkőzetből származó csurgalékvízben az alumínium koncentráció mindvégig változatlanul nagy érték marad.



7. ábra: A csurgalékvizek Al koncentrációja csak meddőkőzetet (M) és talajt is (T) tartalmazó reaktorokból

A kioldott alumíniumkoncentráció a pH függvényében a 8. ábra szerint változik, következésképpen a pH csökkenése nem gyorsítja az alumínium kioldását.



8. ábra: Kioldott alumínium a pH függvényében

Arzén

Az arzén a meddőkupacokból kioldott legtoxikusabb elem, ezért nagy jelentősége van a csurgalékvíz arzénkoncentráció vizsgálatának. A reaktorokból mért csurgalékvíz arzénkoncentrációját a 14. táblázatban és a 9. ábrán mutatjuk be.

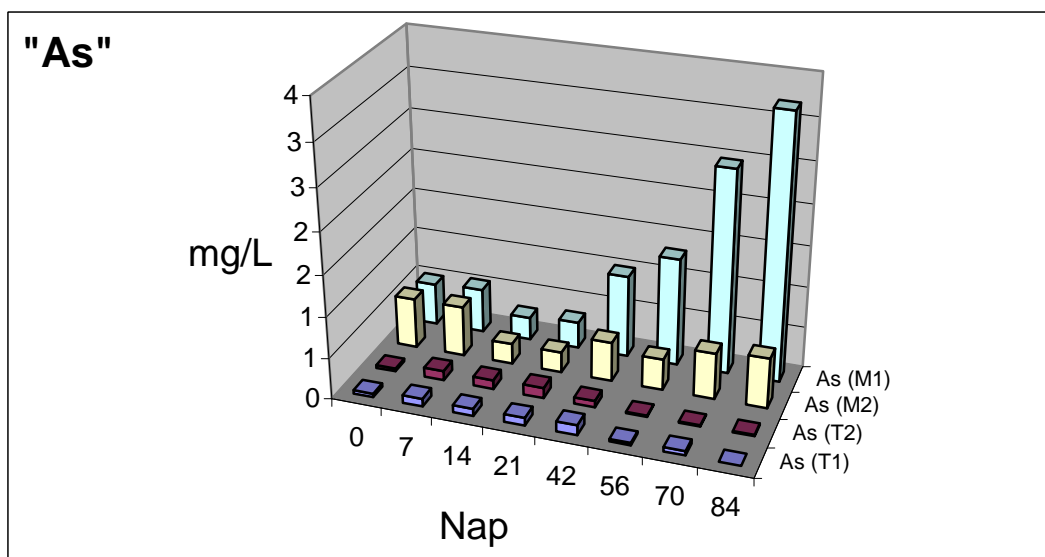
Az alumíniumhoz hasonlóan, az arzén koncentráció is nagymértékben különbözik a T és az M reaktorok csurgalékaiban. A talaj szorpciós kapacitása kulcsfontosságú szerepet tölt be a kioldott arzénionok adszorbeálásában.

A csupán meddőrteget tartalmazó reaktorok csurgalékában mért arzén koncentráció nagymértékben különbözik egymástól. Míg az M2, enyhén savas meddőrteget tartalmazó reaktorból időben állandó arzén oldódik ki, addig az M1, savasabb reaktorból kioldódó As-

koncentráció fokozatos növekedést mutat. Mindez a két reaktor meddőrétegének pH különbségének ($\Delta \text{pH} \sim 0,5$) és a reaktorokban lejátszódó mikrobiológiai folyamatoknak tulajdonítható, de valószínűsíthető a meddőanyagok eltérő volta is, nevezetesen az, hogy az M1 reaktorba az átlagosnál nagyobb arzéntartalmú érc-darabkák kerültek.

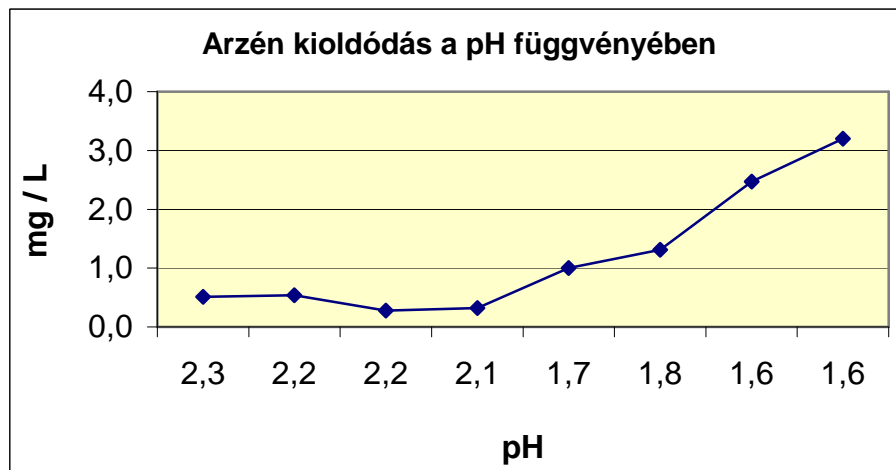
14. táblázat: Az As koncentráció alakulása a csurgalékban az idő függvényében

Nap	As (T1)	As (T2)	As (M2)	As (M1)	egység
0.	0,043	0,035	0,610	0,510	mg/L
7.	0,095	0,114	0,610	0,540	mg/L
14.	0,087	0,110	0,250	0,280	mg/L
21.	0,094	0,127	0,250	0,320	mg/L
42.	0,123	0,080	0,480	1,000	mg/L
56.	0,029	0,016	0,380	1,310	mg/L
70.	0,052	0,013	0,560	2,470	mg/L
84.	<0,01	0,017	0,610	3,200	mg/L



9. ábra: A csurgalék As koncentrációjának változása az idő függvényében

A kioldható arzén-koncentráció nő a pH csökkenésével. Az oldott As koncentráció változatlan a 2-es pH-ig, melyet követően a pH csökkenésével nő. A nagy arzénkoncentrációk ellenére (a talajvízre megadott határérték 150-szerese) három hónapos kísérlet során az M1-ben található arzénből csak 2 % oldódott ki, és az M2-ből pedig csak 1%, amint az a 23. táblázatban látható, az összes arzéntartalomhoz képest pedig mindössze 0,14, illetve 0,06 %. A csurgalék As tartalma jelentős, a talajvíz határérték 150-szerese, de a meddőközetből kivont hányad elhanyagolható. Ez hosszú távú kockázatot jelent, a kioldás akár több száz évig is tarthat, a szennyezett hulladék teljes mállása és kilúgzódása befejeztéig.



10. ábra: Arzénkioldás a pH függvényében

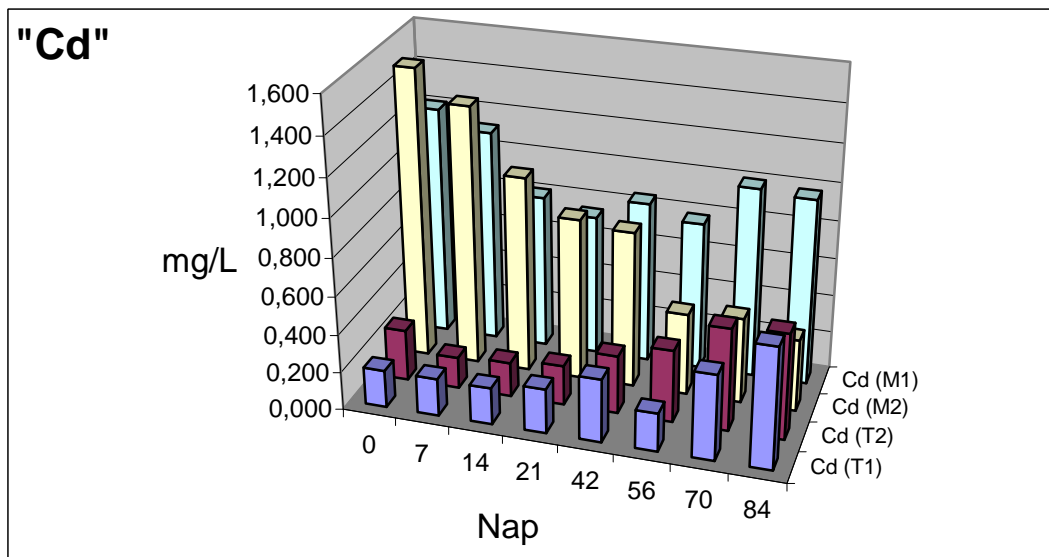
Kadmium

A kadmium toxikus fém, melynek vizsgálata rendkívüli toxicitása és krónikus hatásai miatt fontos a környezetoxikológiai felméréseknél. A mikrokozmoszból csurgalékában mért kadmiumkoncentráció a 15. táblázatban és a 11. ábrán látható. A talajréteg hatása észrevehető a kadmium ionok esetében is. A kezdeti koncentráció-különbségek eltűnnek kb. 2 hónap után, ezt követően mind a négy reaktorban ugyanakkora a kioldott kadmium koncentráció.

A savasabb M1 reaktorban a kadmiumkoncentráció valamivel nagyobb. Az M1 reaktor esetén a kadmium kioldási hatásfoka konstans, ami az alacsony pH-nak köszönhető, míg az M2-ből a kioldási hatásfok csökkenő tendenciát mutat. Az ábra szerint az oldott Cd ion koncentrációja nem változik a csurgalékvíz pH-jának függvényében. Vagyis az oldott kadmium koncentráció nem növekszik a pH csökkenésével. Ennek ellenére savas környezetben a kadmium kioldási hatásfoka jelentős, ami magyarázatot ad arra, hogy miért nagyobb minden fém esetén a kioldott fémmennyiség az eredeti kőzet mobilis fémfrakciójához (Lakanen-Erviö) képest, amint azt a 21. és 22. táblázat mutatja.

15. táblázat: A csurgalék Cd koncentrációjának változása az időben

Nap	Cd (T1)	Cd (T2)	Cd (M2)	Cd (M1)	egység
0.	0,196	0,270	1,520	1,210	mg/L
7.	0,197	0,165	1,360	1,120	mg/L
14.	0,194	0,181	1,030	0,810	mg/L
21.	0,235	0,209	0,850	0,740	mg/L
42.	0,333	0,307	0,820	0,850	mg/L
56.	0,202	0,381	0,430	0,780	mg/L
70.	0,450	0,540	0,450	1,000	mg/L
84.	0,636	0,558	0,380	0,980	mg/L



11. ábra: Cd koncentráció az idő függvényében

Ez azért van így, mert az oldható fémkoncentrációt mindet esetben 0,5 M ammonium-acetát és 0,5 M ecetsav kivonatból mértük, ami enyhébb extrahálószer a jelen esetben képződött csurgalékhoz képest.

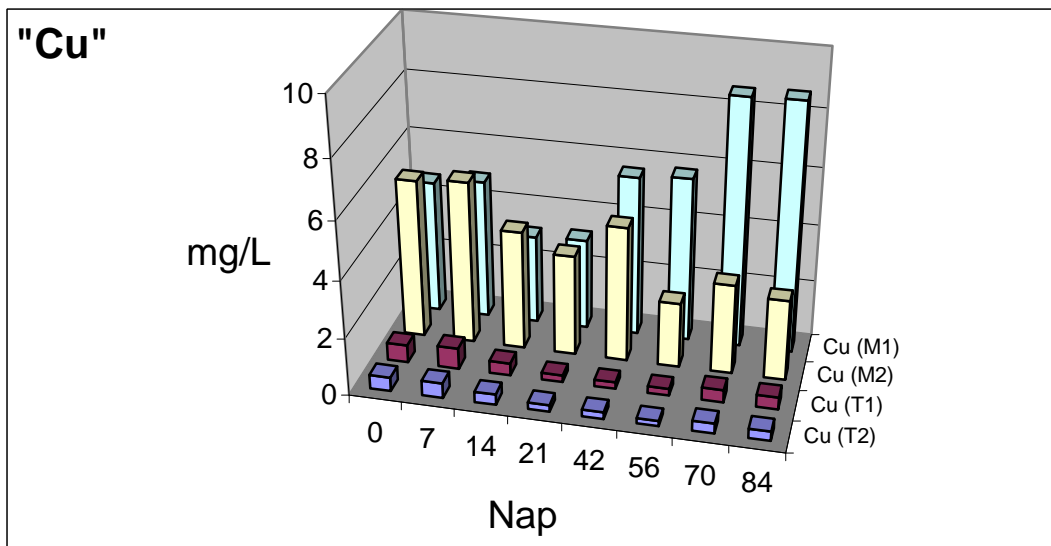
Réz

A réz a környéken bányászott érc fontos és hasznosított alkotóeleme. A 16. táblázatban és a 12 ábrán a csurgalékvíz réz koncentrációja található.

Időben a koncentráció hasonló módon alakul, mint az előző fémeknél. A koncentráció különbség nem csökken időben, feltehetően az érc nagy réztartalmának köszönhetően. Az M1-ben jelentős koncentrációnövekedés figyelhető meg, ami valószínűleg a pH csökkenéssel magyarázható. Az M2 csurgalékában a rézkoncentráció időben konstans, míg az M1 csurgalékvizében nő.

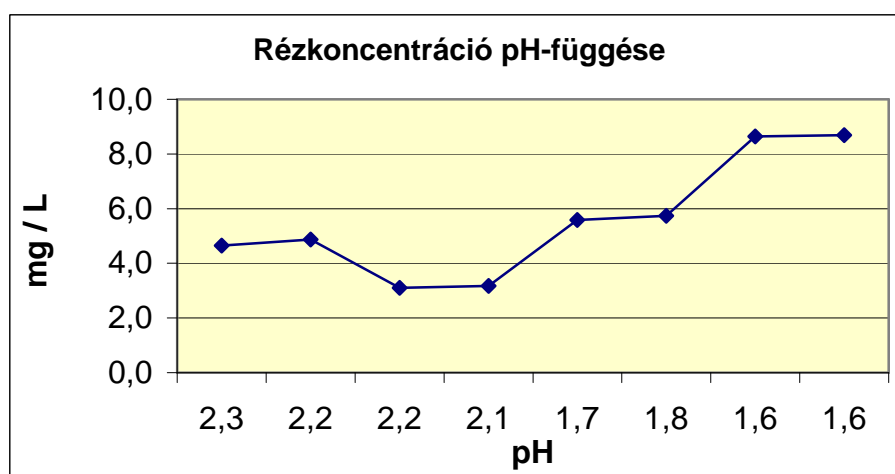
16. táblázat: A csurgalék réztartalmának változása az időben

Nap	Cu (T1)	Cu (T2)	Cu (M1)	Cu (M2)	egység
0.	0,62	0,48	4,65	5,54	mg/L
7.	0,74	0,52	4,87	5,68	mg/L
14.	0,43	0,37	3,10	4,15	mg/L
21.	0,24	0,24	3,17	3,51	mg/L
42.	0,23	0,24	5,59	4,71	mg/L
56.	0,24	0,19	5,75	2,27	mg/L
70.	0,44	0,35	8,64	3,13	mg/L
84.	0,43	0,33	8,69	2,81	mg/L



12. ábra: Cu koncentráció időbeni változása

Megfigyelhető, hogy a talajréteget is tartalmazó reaktorokból (T1, T2) távozó csurgalékvíz Cu koncentrációja stagnál. Úgy tűnik, hogy a talaj adszorpciója még három hónap elteltével sem érte el a telítési szintet. A 13. ábrán jól látható, hogy a kioldás érdekes módon nő a pH csökkenés hatására. A 21.–24. táblázatok szerint a réz kioldási hatásfoka a savasabb M1 csurgalékvízben elérte a 44%-ot, míg az M2-ben 33%, ami bizonyítja, hogy savas környezetben nő a réz mobilitása. A talaj ionmegkötő képessége a réz esetében a legnagyobb, ez minden bizonnyal a talaj szervesanyag-tartalmának köszönhető.



13. ábra: Cu koncentráció a pH függvényében

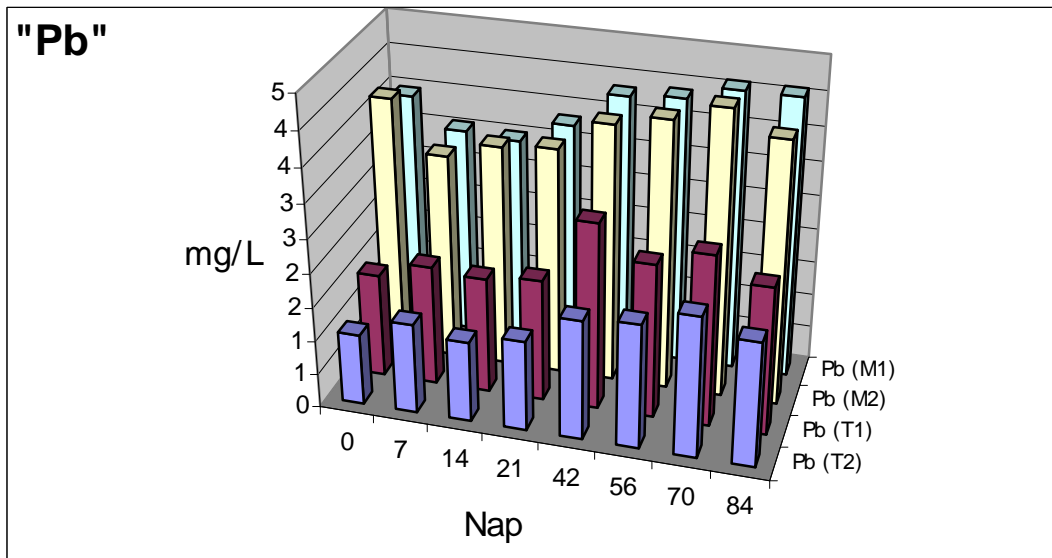
Ólom

Az ólomkoncentráció és kioldás a környezeti kockázatelemzés fontos tényezője.

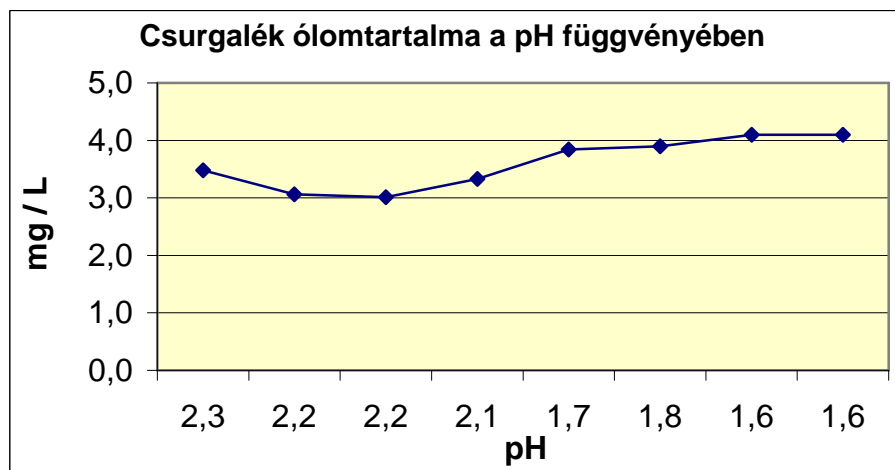
A 17. táblázat és a 14. ábra mutatja a csurgalék ólomtartalmát. A kioldott ólomtartalom jelentős (4–5 mg/liter), amely kismértékben nő az időben. A talajréteg a kioldott ólom több mint felét visszatartja. A reaktorok pH-ja eleve igen alacsony, de a pH további növekedésével még képes nőni a fémkoncentráció a csurgalékban (15. ábra).

17. táblázat: Pb koncentráció időbeni változása

Nap	Pb (T1)	Pb (T2)	Pb (M1)	Pb (M2)	egység
0.	1,53	1,05	3,48	3,76	mg/L
7.	1,77	1,33	3,06	3,03	mg/L
14.	1,71	1,19	3,01	3,26	mg/L
21.	1,80	1,33	3,33	3,33	mg/L
42.	2,75	1,76	3,84	3,77	mg/L
56.	2,27	1,83	3,90	3,93	mg/L
70.	2,52	2,07	4,10	4,18	mg/L
84.	2,18	1,83	4,10	3,85	mg/L



14. ábra: Pb koncentráció időbeni változása



15. ábra. Az ólomtartalom függése a csurgalék pH értékétől

Ezek az ólom értékek a meddőanyagban lévő összes ólomtartalomnak mindössze 1%-át teszik ki. A meddőkőzet-kupacok tehát hosszú távú utánpótlást jelentenek és elsősorban a vizeket veszélyeztetik. 4 mg/liter ólom a vízben a talajvíz határérték 400-szorosát jelenti

(10 µg/liter), amit úgy is fogalmazhatunk, hogy felszíni vízbe kerülve és ott felhígulva 1 liter csurgalék 400 liter vizet képes szennyezettségi határérték fölötti értékre szennyezni.

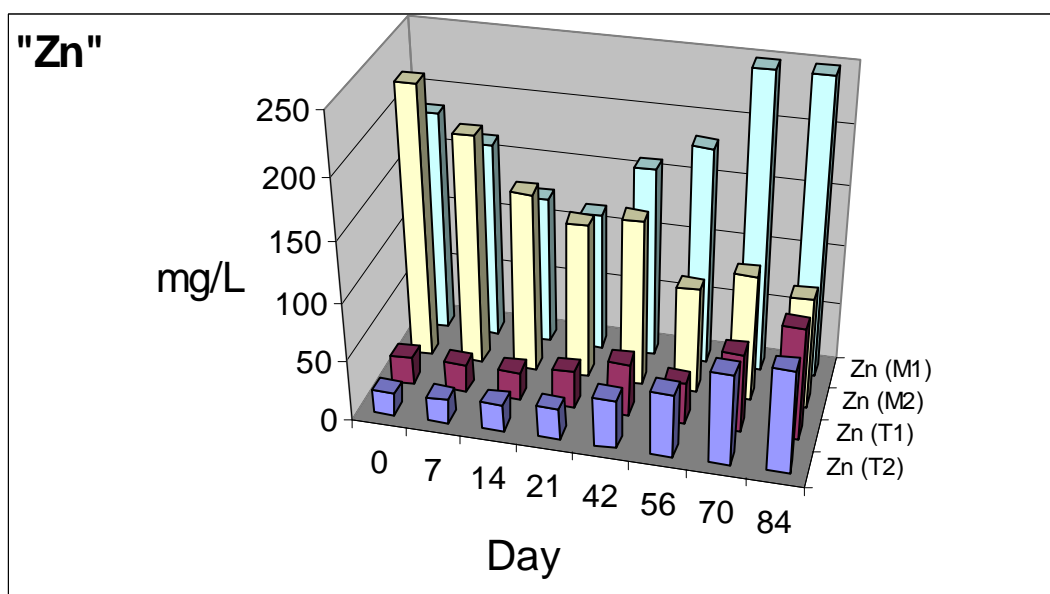
Cink

A 18. táblázat és a 16. ábra összegezi a csurgalékvíz Zn koncentrációjának időbeni változását. A vizsgált meddőközet Zn koncentráció változása a legellentmondásosabb az összes vizsgált fém közül.

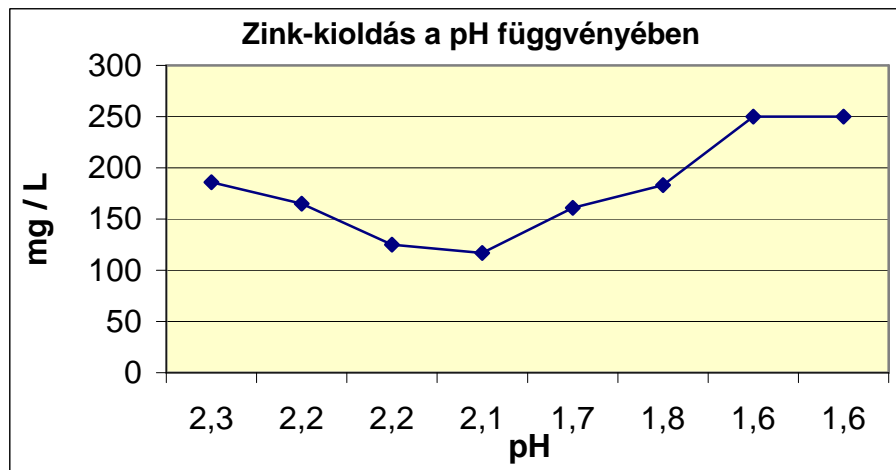
A T reaktorból származó csurgalékvíz fémkoncentrációja állandóan nő, ami a talaj csökkenő Zn ionmegkötő-képességének tulajdonítható. Az M reaktorokban a koncentráció változása ellenkező irányú, folyamatos csökkenést mutat. Amint azt a 17. ábrán láthatjuk 2-es pH-ig a Zn ion még nem oldható, de a pH további csökkenése növeli a Zn ásványok oldhatóságát.

18. táblázat: A csurgalék cinktartalmának időbeni változása

Nap	Zn (T1)	Zn (T2)	Zn (M1)	Zn (M2)	egység
0.	23,6	19,6	186,0	230,0	mg/L
7.	23,6	20,5	165,0	193,0	mg/L
14.	23,8	23,1	125,0	151,0	mg/L
21.	31,1	26,3	117,0	131,0	mg/L
42.	44,5	41,3	161,0	140,0	mg/L
56.	34,6	53,1	183,0	88,6	mg/L
70.	66,6	77,0	250,0	106,0	mg/L
84.	94,3	86,4	250,0	93,0	mg/L



16. ábra: Csurgalék cinktartalmának időbeni változása



17. ábra: Zn koncentráció a pH függvényében

Amint az a 22. táblázatban látható, a kísérlet során az eredeti kőzetből mobilisnak mért Zn-mennyiséghez képest átlagban 90 % kioldódott a csurgalékvízbe, ugyanez a kioldott mennyiség az összszinktartalomra vonatkoztatva csak 1–2 %. A savasabb M1 reaktorban a mobilis Zn koncentrációja állandó növekedést mutat, míg az M2 esetén csökken. A csökkenés a mobilis fémkoncentráció csökkenésével magyarázható. Az M1 reaktorban az alacsony pH-nak köszönhetően több fém mobilizálódik, mint a Lakanen-Erviö extraktummal, amely 0,5 M ammónium acetátot, 0,5 M ecetsavat és 0,02 M EDTA-t tartalmaz. A különbséghez az is hozzájárul, hogy már néhány hét alatt is előrehalad a kémiai mállás, ami a mobilis fémtartalom további növekedését okozza.

2.5. A kioldás anyagmérlege

A kísérlet 80 napos tartama alatt kioldott fémmennyiségeket mutatja a 19. és 20. táblázat. A kadmiumot, mint a legmozgékonyabb fémeket alapul véve 4,5 kg talajból 80 nap alatt kioldott Cd mennyiség 1,5 kg tiszta talaj vagy 300 liter tiszta víz fémtartalmát képes szennyezettségi határérték fölé vinni.

19. táblázat: Talaj nélküli reaktorokból 80 nap alatt kioldott fémmennyiségek (mg/4,5 kg)

Fém	M1			M2		
	Csurgalék térfogata (L)	Fémkonc. a csurgalékban (mg/L)	Fém (mg)	Csurgalék térfogata (L)	Fémkonc. a csurgalékban (mg/L)	Fém (mg)
Cd	1,330	1,463	1,946	1,267	0,937	1,187
Pb	1,330	3,542	4,711	1,267	3,612	4,576
Zn	1,330	175,92	233,973	1,267	151,13	191,48
As	1,330	1,018	1,354	1,267	0,472	0,598
Co	1,330	0,443	0,589	1,267	0,382	0,484
Cu	1,330	5,250	6,982	1,267	4,170	5,283
Cr	1,330	0,120	0,159	1,267	0,110	0,140

A talaj nélküli reaktorokból 1 kg meddőkőzetre vonatkoztatott átlagosan kioldódott fémmennyiség a 20. táblázatban látható:

20. táblázat: 1 kg meddőközetből 80 nap alatt kioldódott átlag fémmennyiség

Fém	Meddőközetből kioldódott fémmennyiség (mg fém/kg meddőközet)
Cd	0,348
Pb	1,032
Zn	47,273
As	0,217
Co	0,119
Cu	1,363
Cr	0,033

2.6. Kioldási hatások

Ebben a fejezetben az eredeti, kioldásnak kitett kőzet Lakanen-Erviö kivonással nyert ún. mobilis fémtartalmát vetjük össze a 84 napos kísérlet során kinyert fémmennyiséggel. A két érték aránya a kioldás mértékét adja meg (21-22. táblázat).

21. táblázat: Az eredeti mobilis (Lakanen-Erviö) és a biológiailag kioldott fémtartalom összehasonlítása

Kioldás a talajt tartalmazó reaktorokban (mg/4,5kg)						
Fém	T1 kioldott (mg)	T1 eredeti (mg)	Kioldott %	T2 kioldott (mg)	T2 eredeti (mg)	Kioldott %
Cd	0,53	1,22	43	0,70	1,22	58
Pb	2,54	42 210,00	0,006	1,90	42 210,00	0,006
Zn	48,53	238,50	20	49,30	238,50	21
As	0,09	72,90	0,12	0,09	72,90	0,12
Co	0,86	0,50	174	0,96	0,50	193
Cu	0,56	15,84	4,0	0,46	15,84	3,0
Cr	0,02	0,15	12	0,02	0,15	11

Az acetátpufferes kioldással kapott fémtartalomhoz képest egyes fémekből lényegesen több oldódott ki, ennek egyik oka, hogy a kísérletben keletkező és a kioldást végző kénsav erősebb sav. A másik ok, hogy a kőzet időközben feltáródott, olyan részletek is hozzáférhetővé, fémtartalmuk pedig mozgékonyá vált, melyek korábban nem voltak azok. A talajt tartalmazó és nem tartalmazó mikrokozmoszok összehasonlításából egyértelmű a talaj szűrőhatása. A meddőanyaghoz képest kis mennyiségű talaj szorpciós kapacitásának köszönhetően nagymértékben képes kompenzálni a kioldásból közvetlenül a vízre vonatkozó kockázatot. A mobilis fémek jelenlétéből azonban másodlagos kockázatok keletkeznek. A mozgékony fémek a felszín alatti vizeket és a növényzetten keresztül a táplálékláncot, tehát a teljes ökoszisztémát és az embert is veszélyeztetik. A kockázat mennyiségi jellemzése után lehetne összehasonlítani a vizet érő és a talajon keresztül megnyilvánuló kockázatokat és megítélni ennek a szűrőképességnek a hasznosságát. Rövidtávon nyilvánvalóan hasznos folyamatról van szó, de a hosszú távú kockázatok figyelembevételével könnyen átbillenhet a mérleg nyelve. Ez azt jelenti, hogy a fémkioldási folyamatok megakadályozása alapvető fontosságú.

22. táblázat: Az eredeti mobilis (Lakanen-Erviö) és a kioldott fémtartalom összehasonlítása

Kioldás a talaj nélküli reaktorokban (mg/4,5kg)						
Fém	M1 kioldott (mg)	M1 mobilis (mg)	Kioldott %	M2 kioldott (mg)	M2 mobilis (mg)	Kioldott %
Cd	1,95	1,22	160	1,19	1,22	98
Pb	4,71	42 210,00	0,01	4,58	42 210,00	0,01
Zn	233,97	238,50	98	191,48	238,50	80
As	1,35	72,90	2,0	0,60	72,90	1,0
Co	0,59	0,50	119	0,48	0,50	98
Cu	6,98	15,84	44	5,28	15,84	33
Cr	0,16	0,15	106	0,14	0,15	93

A kioldott fémtartalmat a teljes (királyvizes kioldás után mért) fémtartalomhoz is viszonyíthatjuk. Ezt az összehasonlítást mutatja a 23. és 24. táblázat.

23. táblázat: Az eredeti összes és a valóban kioldott fémtartalom összehasonlítása a talajt is tartalmazó mikrokozmoszban

Kioldás a talajt tartalmazó reaktorokban (mg/4,5kg)						
Fém	T1 kioldott (mg)	T1 összes (mg)	Kioldott %	T2 kioldott (mg)	T2 mobilis (mg)	Kioldott %
Cd	0,53	53,55	0,99	0,70	53,55	1,31
Pb	2,54	58950	0,004	1,90	58950	0,003
Zn	48,53	10170	0,48	49,30	10170	0,48
As	0,09	972	0,009	0,09	972	0,009
Co	0,86	2,25	38,2	0,96	2,25	42,6
Cu	0,56	481,5	0,12	0,46	481,5	0,09
Cr	0,02	2,385	0,84	0,02	2,385	0,84

24. táblázat: Az eredeti összes és a kioldott fémtartalom összehasonlítása a csak meddőanyagot tartalmazó mikrokozmoszokban

Kioldás a talaj nélküli reaktorokban (mg/4,5kg)						
Fém	M1 kioldott (mg)	M1 összes (mg)	Kioldott %	M2 kioldott (mg)	M2 összes (mg)	Kioldott %
Cd	1,95	53,55	3,64	1,19	53,55	2,22
Pb	4,71	58950	0,008	4,58	58950	0,007
Zn	233,97	10170	2,30	191,48	10170	1,88
As	1,35	972	0,14	0,60	972	0,06
Co	0,59	2,25	26,2	0,48	2,25	21,33
Cu	6,98	481,5	1,45	5,28	481,5	1,1
Cr	0,16	2,385	6,70	0,14	2,385	5,87

A 84 napos kísérlet során a mozgékony fémek, tehát a Zn és Cd mindössze 1–2 %-a oldódott ki, az As esetében az össz mennyiség 0,1 %-a, a Pb-nál pedig 0,01. A fémtartalmak a csurgalékvizekben a talajvíz szennyezettségi határértékének több százszorosát is elérik, viszont a kioldás alig néhány %-uk vagy néhány tized százalékuk eltávolítását eredményezte,

így a szulfid-tartalmú érceket tartalmazó meddőanyagok végtelen forrásnak tekinthetőek, ami az ólom és az arzén esetében igen nagy hosszútávú kockázatot jelent. A kimért arányok a kioldással való talajremediáció alkalmazhatóságának korlátaira is felhívják a figyelmet, tehát sokkal inkább a toxikus fémek immobilizálásában, stabilizálásában érdemes gondolkodnunk.

A kioldás után visszamaradt közet és talaj vizsgálatára a kísérlet befejezése után kerül sor.

2.7. A kioldási kísérlet követése biológiai és ökotoxikológiai mérésekkel

A biológiai mérések segítségével a szennyezőanyag biológiai hozzáférhetősége és toxicitása mutatható ki. A szennyezőanyag toxicitása nagymértékben függ a toxikus anyag kémiai formájától, a talaj paramétereitől és a más elemek jelenlététől. Ezek az elemek különböző kölcsönhatásokat eredményezhetnek (antagonizmus, szinergizmus, additív hatás). A talaj, biológiai szempontból, a talajban élő biotával jellemezhető. A talaj bakteriális aktivitását könnyen nyomon követhetjük lemezöntéses módszerekkel.

2.7.1. Baktérium- és gombaszám

A 25. táblázat eredményei jelzik a bakteriális tevékenységet, bár egy átlagos kiskerttalajhoz viszonyítva a telepek száma a mi esetünkben 4–5 nagyságrenddel kisebb.

25. táblázat: A meddőkőzetben mért élősejtszám a kioldási kísérlet előtt

	Baktériumszám CFU húslén	Gombaszám CFU maláta kivonaton
(CFU/g meddőkőzet)	$5,7 * 10^2$	$9,0 * 10^1$

A kioldási kísérlet után mért telepkepző sejtek száma (CFU) a 26. táblázatban látható.

26. táblázat: A meddőkőzetben mért CFU a kioldási kísérlet után

Hígítás	T1 (húslén)	T2 (húslén)	M1 (húslén)	M2 (húslén)
10^0	206	392	336	388
10^1	33	93	65	85
10^2	6	11	10	18
(CFU/g minta)	$3,8*10^2$	$8,1*10^2$	$6,6*10^2$	$10,0*10^2$
Hígítás	T1 (malátalén)	T2 (malátalén)	M1(malátalén)	M2 (malátalén)
10^0	222	460	384	424
10^1	38	103	72	79
10^2	8	11	9	5
(CFU/g minta)	$4,7*10^2$	$8,6*10^2$	$6,7*10^2$	$5,7*10^2$

A 30 °C-on és 48 órai inkubáció alatt nőtt telepek száma csak kismértékben változott a kezdeti helyzethez viszonyítva. Tekintettel arra, hogy az általunk kimutatott baktériumok. (*A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans*) minimum 20 nap alatt hoztak létre látható telepeket, a mért CFU értéket, feltehetően, normál talajbaktériumok és fémtűrő gombák adták.

2.7.2. A kénsavbaktériumok (kemolitotróf thiobacillusok) kvantitatív meghatározása

A három legfontosabb kénsavbaktérium, a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* és *Thiomonas intermedia* jelenléte sokat árul el a mintákban végbemenő reakciókról. Ezek a baktériumok elősegítik a kénsavtermelést a fémszulfidok biológiai oxidációjának köszönhetően. A kísérlet eredményei a 27. táblázatban találhatóak.

27. táblázat: A kénsavbaktériumok száma

Baktérium:	CFU/g minta a kísérlet előtt	CFU/g minta a kísérlet után
<i>A. ferrooxidans</i>	0	0
<i>A. thiooxidans</i>	0	$1,1 \cdot 10^3$
<i>T. intermedia</i>	0	0

Három párhuzamos hígítási sorban végzett mérés során a meddőkőzetben mért átlag *A. thiooxidans* sejtszám $1,1 \cdot 10^3$ sejt/g minta, ami a négy reaktorban mért átlag. A négy reaktorban külön-külön mért sejtszámok a következők:

M1 reaktor	$2,1 \cdot 10^3$ sejt / g meddőkőzet
M2-es reaktor	$1,1 \cdot 10^3$ sejt/g meddőkőzet
T1-es reaktor	$1,1 \cdot 10^3$ sejt/g meddőkőzet
T2-es reaktor	$2,0 \cdot 10^2$ sejt/g meddőkőzet

Átlagban az *A. thiooxidans* kénsavbaktérium sejtszám nulláról $1,1 \cdot 10^3$ -re nőtt, ami a minta elsavasodását eredményezte. Ezeknek a baktériumoknak kulcsszerepük van a bányameddő-kupacok fémszulfidjainak biológiai kioldásában.

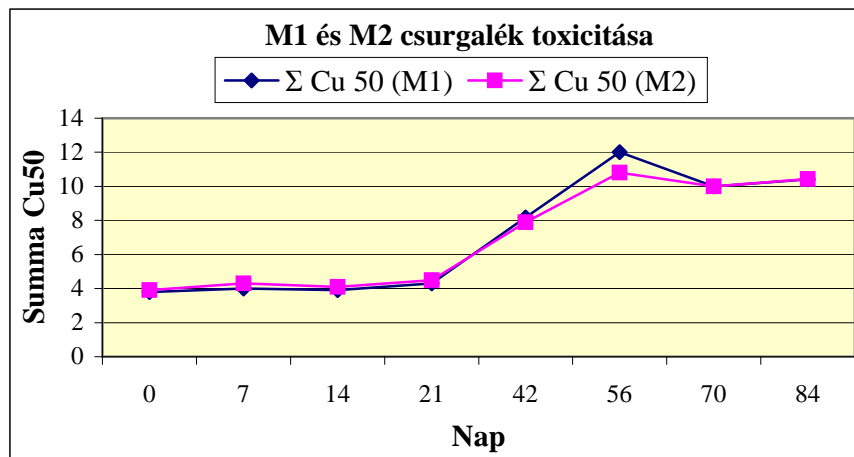
2.7.3. A csurgalékvíz toxicitása

Az ökototoxicitást mérő tesztek segítségével felmérhető a csurgalékvíz minták hatása a környezetre. Esetenként az ökotoxikológiai tesztek eredményei különbözőek, ami a tesztorganizmusok a savas környezettel és a toxikus fémkoncentrációval szembeni különböző érzékenységének tulajdonítható. Az eltérő eredmények nem akadályozzák a terület kockázatfelmérését, hanem arra hívják fel a figyelmet, hogy egy kísérlet során párhuzamosan használjunk több tesztorganizmust, nem csak egyet.

A Vibrio fischeri bioteszt eredményei

A bioteszt végső következtetéseit a 18. ábra foglalja össze. A rézekvivalensben kifejezett toxicitás 4 és 12 mg/kg érték között változik, ami a nem toxikus tartományba esik. Ez azt jelenti, hogy a csurgalékvizek nem voltak toxikusak erre a tesztorganizmusra. A minta savassága sem zavarta, hiszen a mérés pufferoldatban zajlik.

Bár a *Vibrio fisheri* bioteszt nem jelzett toxicitást, a 21. nappal kezdődően a hatás nő. Ez egybeesik a savasság és egyes fémek kioldásának növekedésével.



18. ábra: Összegzett gátlás mértéke rézgyenyértékben kifejezve

A csurgalékvizek toxicitásának vizsgálatát *A. agile* tesztbaktériummal is elvégeztük, a teszteredmény a következő jellegzetességeket mutatta: a T reaktorokból származó csurgalékvíz teljesen hatástalan az *A. agile* tesztorganizmusra, ami a talaj pufferhatásának és szorpciójának tulajdonítható. Ezekben a mintákban a TTC (2,3,5-trifenil-tetrazólium-klorid) redukálódik még a legkoncentráltabb mintákban is. Az M reaktorból származó csurgalékvíz változó toxicitást mutat az *A. agile* tesztorganizmusra.

2.7.4. A talaj és a meddőkőzet toxicitása

Az Azotobacter agile bioteszt eredményei

A kioldási kísérlet előtt a meddő és talajmintával végzett *Azotobacter agile* teszt eredménye a 28. táblázatban található. A teszt kimutatja, hogy a meddőkőzet enyhén toxikus, a talaj pedig egyáltalán nem toxikus.

28. táblázat: *A. agile* dehidrogenázaktivitása eredeti kőzet és talaj hatására

T (0. nap) Hígítás	Kőzet	Talaj
0,5 g minta/2ml oldat	+/-	+
0,25 g minta/2ml oldat	+/-	+
0,125 g minta/2ml oldat	+	+
0,0625 g minta/2ml oldat	+	+
0,0313 g minta/2ml oldat	+	+

Jelölések:

"+"	nagy dehidrogenázaktivitás	nem toxikus
"+/-"	részleges dehidrogenáz aktivitás	enyhe toxicitás
"-"	nincs dehidrogenáz aktivitás	toxikus

A 29. táblázat a kilúgzás utáni eredményeket mutatja.

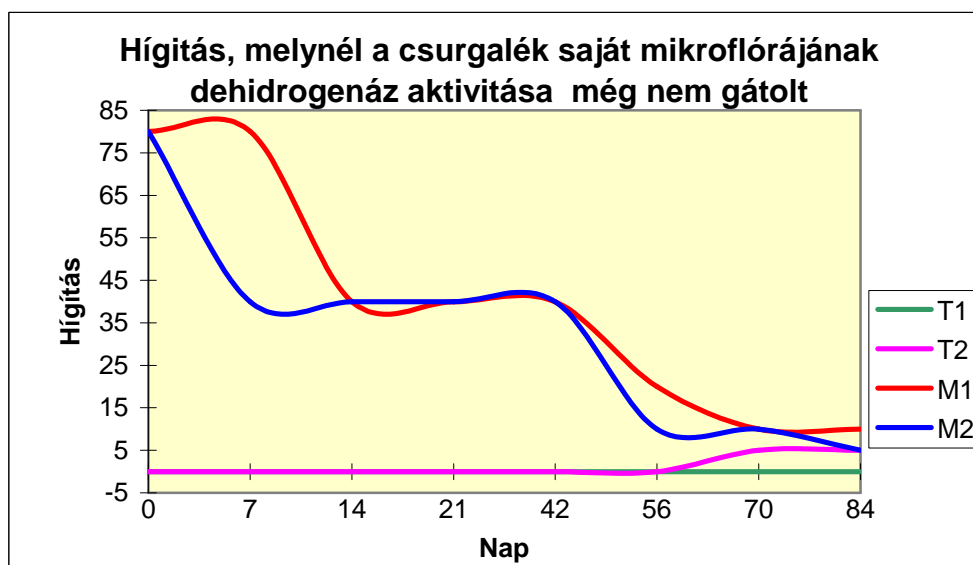
29. táblázat: Az *A. agile* tesztorganizmus dehidrogenáz aktivitása a kilúgzás utáni meddőkőzet és erdőtalaj hatására

T (0. nap) Hígítás	T1	T2	M1	M2
0,5 g minta/2ml oldat	-	+/-	-	-
0,25 g minta/2ml oldat	+/-	+/-	+/-	+/-
0,125 g minta/2ml oldat	+/-	+	+/-	+/-
0,0625 g minta/2ml oldat	+	+	+	+
0,0313 g minta/2ml oldat	+	+	+	+

A kioldási kísérlet után visszamaradt talajban az *A. agile* bioteszt enyhe toxicitást jelez, a toxicitás növekedett. Ez a folyamat a pH csökkenésnek és az oldható, biológiailag hozzáférhető, elsősorban ionos formák mennyiségi növekedésének, vagyis a fokozódó mállásnak és feltáródásnak tulajdonítható. Tehát a pH csökkenése és a szabad ionos formában fellelhető fémek okozzák az *A. agile* tesztorganizmus által érzékelt toxikus hatást.

2.7.5. A csurgalékvizek saját mikroflórájának dehidrogenázaktivitása

A csurgalékmintákban saját mikroflórájának aktivitását is mértük. A csurgalékban eredetileg megtalálható saját mikroorganizmusok dehidrogenázaktivitását külön kísérletben vizsgáltuk. A tesztet ugyanazzal a táptalajjal és TTC-vel végeztük, mint előzőleg, azzal a különbséggel, hogy az *A. agile*-t nem adagoltuk a mintához. A 19. ábrán látható az a legkisebb hígítás, amelyre a TTC redukciója még megtörtént.

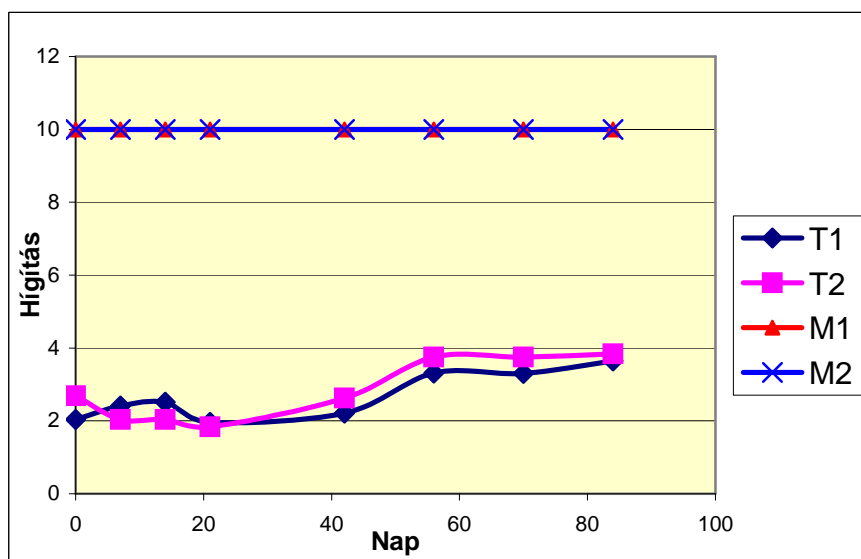


19. ábra: A csurgalék saját baktériumainak dehidrogenáz aktivitása

Az eredményekből az látható, hogy a talajt is tartalmazó reaktorokból származó csurgalék legtömegebb állapotában sem gátolja a benne élő mikroorganizmusok légzését, a csupán meddőkőzetből származó csurgalék esetében az idő előrehaladtával csökken a toxicitás, kezdetben 75-szörös hígításban jelentkezett a légzés, később már a hígítatlan mintákban is. Tehát a talajbaktériumok adaptálódnak ezekhez a drasztikus körülményekhez.

A vízi ökoszisztémák veszélyeztetettségének jellemzése *Daphnia magna* teszttel

A 20. ábrán 48 órás tesztben mért 50%-os pusztulásnak megfelelő hígítási sorokat ábrázoltuk.



20. ábra: A *Daphnia magna* bioteszt eredményei

Az M reaktorok esetén az 50%-os pusztulást okozó hígítási értékek mindig 10 fölött voltak. Tehát az M reaktorokból származó csurgalékvízminták toxicitása elég nagy ahhoz, hogy letális hatása legyen minden *Daphnia* organizmusra. A *Daphniára* ható toxicitás két tényező függvénye:

- az ionos formában jelen lévő nehézfémek toxikus hatása
- az alacsony pH gátló hatása.

Az említett két tényező hatását sikerült megfékezni a talaj jelenlétével, ionmegkötőképességével, pH és toxicitás pufferoló hatásával amely az M-re jellemző toxicitásértéket nagymértékben lecsökkentette. A csurgalék 10 x-es hígításnál okozott 50 %-os pusztulást, míg a talajt is tartalmazó reaktor csurgaléka 2–4x-es hígításnál okozott ugyanekkora pusztulást, vagyis csak sokkal töményebb állapotában.

3. A talaj fémmegkötése

A kioldási kísérletből is láhattuk, hogy viszonylag kis mennyiségű talaj is milyen nagy mennyiségű kioldott fémet képes megkötni, és ezzel semlegesíteni a toxikus csurgalék káros hatását.

Laboratóriumi kísérletekben vizsgáltuk a kioldáskor keletkezett csurgalék semlegesítésének folyamatát, ezzel azt a természetes folyamatot modellezve, amely nehézfém tartalmú hulladékokkal terhelt területeken lejátszódik. Ezen folyamatok látens kockázata úgy jön létre, hogy a talaj megkötőképessége és visszatartóképessége miatt a kioldott fémtartalom nem jelentkezik azonnal, pl. a felszíni vizekben vagy a talajvízben, viszont hosszútávú folyamatokban a talajok telítődéséhez, megkötőképességük (adszorpció, ioncsere, stb.) kimerüléséhez vezet és hirtelen fémkibocsátást okozhat. A vizek szempontjából jelentkező kockázathoz adódik a talajban élő növények számára hozzáférhető forma arányának megnövekedése, a növényi bioakkumuláció növekedése, a tápláléklánc egyre növekvő terhelése.

A fémszorpció mérésére 30 g talajt használtunk, az eredetileg homogenizált talajmintákhoz 50 ml savas csurgaléket adtuk, majd 5 órán keresztül állni hagytuk. Kétféle talajjal dolgoztunk egy humuszos erdőtalajjal (E) és egy agyagos (A) talajjal. A talaj fémtartalma a 30. táblázat, a csurgalék fémtartalma a 31. táblázat szerint változott.

30. táblázat: A talajminták fémtartalma

Fém	Minta			
	E(k)	E(v)	A(k)	A(v)
As (mg/kg)	26,8	27,6	17,2	18,2
Cd (mg/kg)	0,18	0,82	0,56	1,70
Cu (mg/kg)	23,8	28,9	32,6	38,0
Pb (mg/kg)	21,3	24,6	29,9	35,6
Zn (mg/kg)	89,8	209,0	99,8	303,0

Jelölések: E = erdőtalaj
A = agyagos talaj
(k) = kezdeti koncentráció
(v) = végső koncentráció

31. táblázat: A csurgalékvíz fémkoncentrációja talajjal találkozás előtt és után

Fém	Minta		
	Talaj nélküli reaktor csurgaléka	Erdőtalajon állás után	Agyagtalajon állás után
As (µg/L)	550	11,9	7,97
Cd (µg/L)	629	375	26,3
Cu (µg/L)	3 900	1 000	57,7
Pb (µg/L)	2870	280	95,5
Zn (µg/L)	124 000	64 600	6 370

Mindegyik fém esetében tetemes fémtartalom-csökkenést okozott a csurgaléknak talajon való állása. Cd és Zn esetében még az anyagmérleg is egyezik; a talajon megkötött többletmennyiség azonos a csurgalékvízből kivont mennyiséggel. (Ez az egyezés a talaj heterogenitása miatt csak nagy szórásokkal várható.) A Cd és a Zn esetében egyetlen csurgalék–talaj találkozás elegendő volt, hogy az eredetileg szennyezetlen talaj e két fém szempontjából a szennyezettségi határérték fölé kerüljön, vagyis elfogadhatatlan kockázatot képviseljen.

50 ml csurgalék 30 g talajjal találkozott a kísérletben. A 4,5 kg meddőközetből 84 nap alatt 2,5 liter csurgalék keletkezett, de az eredmények alapján ennél sokkal nagyobb mennyiség keletkezése is előre jelezhető, hiszen a hulladék fémtartalmának maximum 1–2 %-a oldódott ki a kísérletben. Ez az egyetlen találkozás a csurgalék és a szennyezetlen talaj között elegendő volt a szennyezetlen talaj Zn és Cd tartalmának határérték fölé növelésére. A mennyiségi arányokat figyelembe véve első durva becslésünk alapján ez azt jelenti, hogy a bányászati hulladék (ércartalmú meddőközet) egyetlen szezonban ugyanannyi tiszta talajt tud elszennyezni, mint amennyi önmaga, de lehet, hogy többet. Először a Zn és a Cd fog mobilizálódni a meddőközetből, az As és Pb lassúbb ütemben. Hosszabb távon gondolkozva Zn és Cd tartalmú hulladékok esetén a potenciálisan elszennyezett talaj annyiszorosa a hulladéknak, ahányszorosa a hulladék fémtartalma a szennyezettségi határértéknek. Az évek száma, amely alatt a hulladék teljes kilúgzódása megtörténik ezek után csak a felületre érkező és beszívargó csapadékmennyiségétől függ.

Összefoglalás

A Toka-patak vízgyűjtő területén található pontszerű és diffúz szennyező forrásokból kiinduló szennyezettség transzportjának és viselkedésének szabadföldi vizsgálatán kívül célunk a folyamatok laboratóriumi szintű modellezése, melyből a kockázatszámításhoz szükséges olyan paramétereket kapjuk meg, amelyeket a terület egyszeri felmérése alapján nem ismerhetünk meg.

A modellterületünk a Toka patak völgyének legészakibb vízgyűjtő területe, ahol a korábbi bányászati és bányászati-kutatási tevékenység eredményeképpen koncentráltan vagy diffúzan több tízezer tonna meddőkőzet található kupacok formájában. Két tipikus meddőkőzet kupac felmérése és egy átlagos kilúgzási eset modellezését végeztük el, hogy később ennek alapján számszerűsíthessük a terület környezeti kockázatát.

A szulfidos, ércet is tartalmazó meddőkőzet mállása és esővíz általi kilúgzása biológiai kioldással párosul. A szulfidtartalmú ércben lévő piritből vagy a pirit kémiai oxidációjával létrejött elemi kénből, mint redukált szubsztrátokból a kénbaktériumok képesek energiát nyerni, miközben a kén kénssavvá oxidálják. Az így keletkezett kénssavoldat intenzív kioldó és mállasztó hatása felgyorsítja a mállási folyamatokat és a meddőkőzetben lévő fémek kioldódását.

Mikrokozmosz tesztben egy évi csapadékmennyiség felhasználásával két tipikus esetet modelleztünk:

1. Vastagabb rétegben felhalmozott bányászati hulladék (ahol az eredeti feltalajt nem éri el a beszivárgó víz) biológiai kioldásának és
2. Erdőtalonon vékony rétegben felhalmozott vagy már szétszóródott hulladék kioldásnak modellezésére: itt a csurgalék eléri az alaptalajt.

Vizsgáltuk a kioldáskor keletkező csurgalék sorsát talajjal való érintkezés modellezésével: kétféle talaj (erdőtalon és agyagtalon) fémadszorpcióját, illetve a fémek csurgalék és talaj közötti megoszlását.

A meddőkőzet és a talaj fémtartalmát két különböző kivonatból is mértük: királyvizes feltárással kapottból az összfémtartalmat, az acetátpufferes kivonatból a mobilis fémtartalmat. A királyvizes kivonat az összes létező fémformát tartalmazza a másodlagos kötésekkel vagy ionosan kötött formától az atomrácsba és molekulárácsba ékelt építőkövekig. Az acetátpufferes kivonat az ún. mobilis fémtartalmat, az ionosan kötött, mozgékony, ioncserével könnyen mobilizálódó, növények által is felvehető fémformákat tartalmazza.

A biológiai kioldás néhány nappal az indulás után pH 2 értékű csurgalékot eredményezett a talajréteget nem tartalmazó mikrokozmoszban, pH 3 értéket a talajt is tartalmazóban. Az acetát pufferrel kivonható mobilis fémtartalomhoz képest 160 % Cd, 98 % Zn, 119 % Co, 44 % Cu, 106 % Cr oldódott ki. As-ből mindössze 2 %, ólomból pedig 0,01 %. A talaj megkötőképessége jelentős fémtartalom-csökkenést eredményezett a csurgalékban: Cd 45 %, Zn 20 %. A királyvizes összfémtartalomhoz viszonyított kioldott %-ok a két legmobilisabb toxikus fém esetében: Cd: 4 %, Zn 2,3 %. Tehát az összfémtartalom 2–4 %-a oldódik ki évenként a mobilis fémekből (Cd, Zn), de csak 0, 1 % körüli a kevésbé mobilisakból (As, Pb). Ez azt jelenti, hogy a mobilisak 25–50 évig, a kevésbé mobilisak akár 1000 évig tudnak utánpótlást szolgáltatni a szennyezett csurgalékból, melynek átlagos fémkoncentrációi $\mu\text{g/liter}$ értékben: As: 550, Cd: 629, Cu: 3 900, Pb: 2 870 és Zn: 124 000.

A mikrokozmosz tesztekben kimért jellemző paraméterek alapján a területünkön szétszórott bányászati hulladék tömegének és felületének felmérése és térképezése után megbecsülhető a területről kibocsátott összfémmennyiség, a topográfiai jellemzők alapján pedig ennek a fémmennyiségnek az esővízzel illetve a felszíni vízzel való transzportja. A szorpció és

megoszlási kísérletekből kapott eredmények alapján követhető a csurgalék további sorsa, a vízfázis és a talaj közötti megoszlása. A talaj védi a felszíni vizet a fémek visszatartásával, de ugyanakkor ő maga elszennyeződik (már a háttérérték is emelkedett a területen), ezzel veszélyezteti a táplálékláncokat és az embert. A további kockázatos transzportot a tápláléklánc, illetve a bioakkumuláció jelenti.