



MISKOLCI EGYETEM
MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA
Doktori Iskola vezetője:
Prof. Dr. Szűcs Péter
egyetemi tanár

A RUDABÁNYAI BÁNYATERÜLET NEHÉZFÉM-MOBILIZÁCIÓS VISZONYAINAK ÉS
KÖRNYEZETI HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Doktori (PhD) értekezés

KÉSZÍTETTE:

Tóth Márton
okl. környezetmérnök

TUDOMÁNYOS TÉMAVEZETŐK:

Dr. Kovács Balázs
címzetes egyetemi docens

Dr. Czinkota Imre
egyetemi docens

Miskolc
2018

1 TARTALOMJEGYZÉK

1	Tartalomjegyzék.....	1
2	Ábrajegyzék és Mellékletjegyzék	4
2.1	Ábrajegyzék	4
2.2	Mellékletjegyzék.....	6
3	Bevezetés.....	7
3.1	Célkitűzés.....	7
3.2	Munkaterv	7
4	A rudabányai terület földtani felépítése, ércesedési folyamatai, vízföldtana.....	10
4.1	A Rudabányai-hegység szerkezete	10
4.2	Szerkezeti fejlődés	11
4.3	Az ércesedés kialakulása.....	12
4.4	Hidrológia, vízföldtan	14
5	Szekvenciális kioldási vizsgálatok	15
5.1	Irodalmi áttekintés	15
5.2	Anyag és módszer	17
5.2.1	Mintavétel, minta előkészítés	17
5.2.2	Szekvenciális kioldások.....	17
5.2.3	Elemzés.....	21
5.3	Eredmények	22
5.4	Következtetések	27
6	Kioldási oszlopkísérletek	28
6.1	Irodalmi áttekintés	28
6.2	Anyag és módszer	29
6.2.1	Meddőhányó anyag előkészítése beépítésre	29
6.2.2	Talaj oszlopok összeállítása.....	31
6.2.3	Elemzés.....	32
6.2.4	Adatértékelés (Varianciaanalízis).....	32
6.3	Eredmények	33
6.4	Következtetések	34
7	Transzportparaméter meghatározás.....	36
7.1	Irodalmi áttekintés	36

7.1.1	Az áttörési görbe matematikai háttere	38
7.1.2	Az impulzus teszt matematikai háttere	41
7.2	Anyag és módszer	42
7.2.1	Oszlopkísérletek összeállítása	42
7.2.2	Transzport paraméterek meghatározása	43
7.2.3	Paraméter-érzékenység vizsgálat.....	44
7.2.4	Elemzés.....	44
7.3	Eredmények	44
7.3.1	Áttörési görbe teszt eredményei	44
7.3.2	Impulzus teszt eredményei	48
7.3.3	Paraméter-érzékenységi vizsgálat eredményei	51
7.4	Következtetések	52
8	Vízkémiai vizsgálatok	53
8.1	Irodalmi áttekintés	53
8.1.1	Tavak rétegződése	53
8.1.2	A rétegzettség típusai.....	55
8.1.3	Tavak vízminőség elemei	56
8.2	Anyag és Módszer.....	62
8.2.1	Mintavétel.....	62
8.2.2	Minták elemzése	63
8.3	Eredmények	64
8.3.1	A tó kémiai elemzése a nyári rétegződés során (2017.07.18) a 8. pontban.....	64
8.3.2	Kémiai egyensúly számítás	67
8.3.3	Éves kémiai elemzés a 7. és a 8. mintavételi pontban.....	71
8.4	Következtetések	72
8.4.1	A tó fizikai-kémiai folyamatai a 2017.07.18-i mérés alapján	72
8.4.2	A tóvíz kémiai összetételének szezonális váltakozása	75
9	Tézisek	77
10	Összefoglalás	78
11	Summary.....	80
12	Köszönetnyilvánítás.....	82
13	Irodalomjegyzék	83

14	Saját tudományos közlemények	90
15	Mellékletek	95

2 ÁBRAJEGYZÉK ÉS MELLÉKLETJEGYZÉK

2.1 Ábrajegyzék

3-1. ábra A kutatómunka képi összefoglalása	8
4-1. ábra A rudabányai bányató	14
5-1. ábra A 13-as meddőhányó minták réz tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén	23
5-2. ábra A 15-ös meddőhányó minták réz tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén	24
5-3. ábra A 13-as meddőhányó minták cink tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén	24
5-4. ábra A 15-ös meddőhányó minták cink tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén	25
5-5. ábra A 13-as meddőhányó minták ólom tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén	25
5-6. ábra A 15-ös meddőhányó minták ólom tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén	26
5-7. ábra A 24-es és 27-es meddőhányó minták réz, cink és ólom tartalmának frakciók közötti megoszlása a módosított Tessier és tsai-féle kioldási sor esetén	26
5-8. ábra A 24-es és 27-es meddőhányó minták vas és mangán tartalmának frakciók közötti megoszlása a módosított Tessier és tsai-féle kioldási sor esetén	27
6-1. ábra A 24-es(bal) és 27-es(jobb) meddőhányó szemeloszlási görbéje	30
6-2. ábra Az oszlopok összeállítása (Ling, 2014)	31
7-1. ábra A koncentráció profil időbeli változása az oszlopban (fent) és az oszlop kifolyási oldalán (lent), áttörési görbe teszt esetén (szerk. (Geankopolis, 1993) alapján)	36
7-2. ábra A koncentráció profil változása az oszlopban nem bomló (fent) és bomló (lent) anyagra, impulzus teszt esetén (szerk. (Kovács, 2004) alapján)	37
7-3. ábra A változó nyomású permeabiméter működési elve (Szűcs, 2014)	43
7-4. ábra Az előzetes áttörési görbe teszt eredménye (Giber, 2013).....	45
7-5. ábra A 0,01 mólos mangán oldat áttörési görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei	47
7-6. ábra A 0,01 mólos mangán oldat áttörési görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Ogata & Banks-függvény paraméterei.....	47
7-7. ábra A 0,01 mólos cink oldat áttörési görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei	48
7-8. ábra A mangán impulzus koncentráció görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei.....	49
7-9. ábra A cink impulzus koncentráció görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei.....	49
7-10. ábra A mangán és a cink mért és számított (szorpcióval és szorpció nélkül) koncentráció eloszlása az időben.....	50
7-11. ábra α_L , R és μ paraméter-érzékenységi vizsgálata	51

8-1. ábra A tavak fő rétegzettségi típusai (szerk. (Padisák, 2005) alapján)	57
8-2. ábra A 8-as mintapont felszíni, 5 m, 15 m, 25 m és 30 m-es mintáinak elhelyezkedése a piper diagramban a 2015. áprilisi mérés eredményei alapján	61
8-3. ábra A 8-as mintapont felszíni, 5 m, 15 m, 25 m és 30 m-es mintáinak ábrázolása stiff diagramban a 2015. áprilisi mérés eredményei alapján	61
8-4. ábra A mintavételi pontok és tó fenékmélység változása	62
8-5. ábra A Rudabányán használt vízmintavevő sematikus rajza	63
8-6. ábra Hőmérsékleti mélységi szelvény (Németh & Kovács, 2011)	64
8-7. ábra Általános környezeti állapotjelzők 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban.....	65
8-8. ábra Kation koncentrációk a 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban.....	66
8-9. ábra Anion koncentrációk a 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban.....	66
8-10. ábra A vas Pourbaix diagramja, Fe-CO ₂ -H ₂ O rendszerben, ahol a lúgosság $2 \cdot 10^{-3}$ M és az oldható vas aktivitása 10^{-5} M (Wetzel, 2001). A piros háromszögek helyét az adott vízmélységben, 2017.07.18-án mért pH és redoxpotenciál értékek jelölik ki. A mérés a 8. mintapontban történt	68
8-11. ábra A mangán Pourbaix diagramja, Mn-CO ₂ -H ₂ O rendszerben, ahol a lúgosság $2 \cdot 10^{-3}$ M és az oldható mangán aktivitása 10^{-5} M (Wetzel, 2001). A piros körök helyét az adott vízmélységben, 2017.07.18-án mért pH és redoxpotenciál értékek jelölik ki. A mérés a 8. mintapontban történt.	68
8-12. ábra A pH éves változása a 7. (bal) és a 8. (jobb) mintavételi pontokban.....	73
8-13. ábra A mangán koncentráció éves változása a 7. (bal) és a 8. (jobb) mintavételi pontokban.....	73
8-14. ábra A tó vízkémiáját alakító tényezők.....	72

2.2 Mellékletjegyzék

1. melléklet: A rudabányai meddőhányók áttekintő térképe (Tóth, 2008)
2. melléklet: A 24-es számú meddőhányó a Rudabányai-tó DNy-i végében (szerző saját felvétele)
3. melléklet: A 13-as meddőhányó mérési eredményei
4. melléklet: A 15-ös meddőhányó mérési eredményei
5. melléklet: A 24-es és 27-es meddőhányók mérési eredményei
6. melléklet: Oszlopkísérlet szabványok (Naka, et al., 2016)
7. melléklet: A 27-es meddőhányó kioldási oszlopkísérleteinek eredményei
8. melléklet: A 0,01 mólos cink oldat áttörési görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei
9. melléklet: A 0,01 mólos mangán oldat áttörési görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei
10. melléklet: A cink impulzus koncentráció görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei
11. melléklet: A mangán impulzus koncentráció görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei
12. melléklet: A Van Genuchten-függvény parciális deriváltjai (a független változó az idő)
13. melléklet: A Gauss-függvény parciális deriváltjai (a független változó az idő)
14. melléklet: Vízminták kezelése és tartósítása MSZ EN ISO 5667-3:2004 alapján
15. melléklet: A Rudabányai-tó medrének 2,5D ábrázolása Németh Á. mérései alapján (Németh & Kovács, 2011)
16. melléklet: Az általános környezeti állapotjelzők mért értékei a 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban

3 BEVEZETÉS

3.1 Célkitűzés

A rekultiválatlan bányaterületek nagy környezeti kockázattal járnak (Anju & Banerjee, 2010). Abban az esetben, ha ércbányákról van szó, ez a kockázat még nagyobb. Elkerülhetetlen, hogy a felszínre jutott fémek, köztük a nehézfémek is, széllel, kiporzás útján, vagy a vízzel, kimosódás útján tovaterjedjenek. Ugyanakkor nem általánosítható, hogy minden rekultiválatlan ércbánya környezetterhelése azonos mértékű, mert számos környezeti tényező befolyásolja azt. Ezek közül is a legmeghatározóbb a bánya geológia háttere, ugyanis ez irányítja azokat a geokémiai folyamatokat, melyek a nehézfémek transzportját beindítják vagy éppen megakadályozzák. Jól megválasztott vizsgálatok sorozatával meg lehet állapítani, hogy mekkora környezeti terheléssel kell számolni az adott bányaterületen. Ezek a vizsgálatsorozatok nem terület specifikusak, általánosan használhatók, alkalmazásukkal akár bányaterületek környezeti hatásának összehasonlító vizsgálatát is el lehet végezni. Ez azonban nem képezi kutatómunkám tárgyát, munkám során kizárólag a rudabányai bányaterület környezeti hatását vizsgálom.

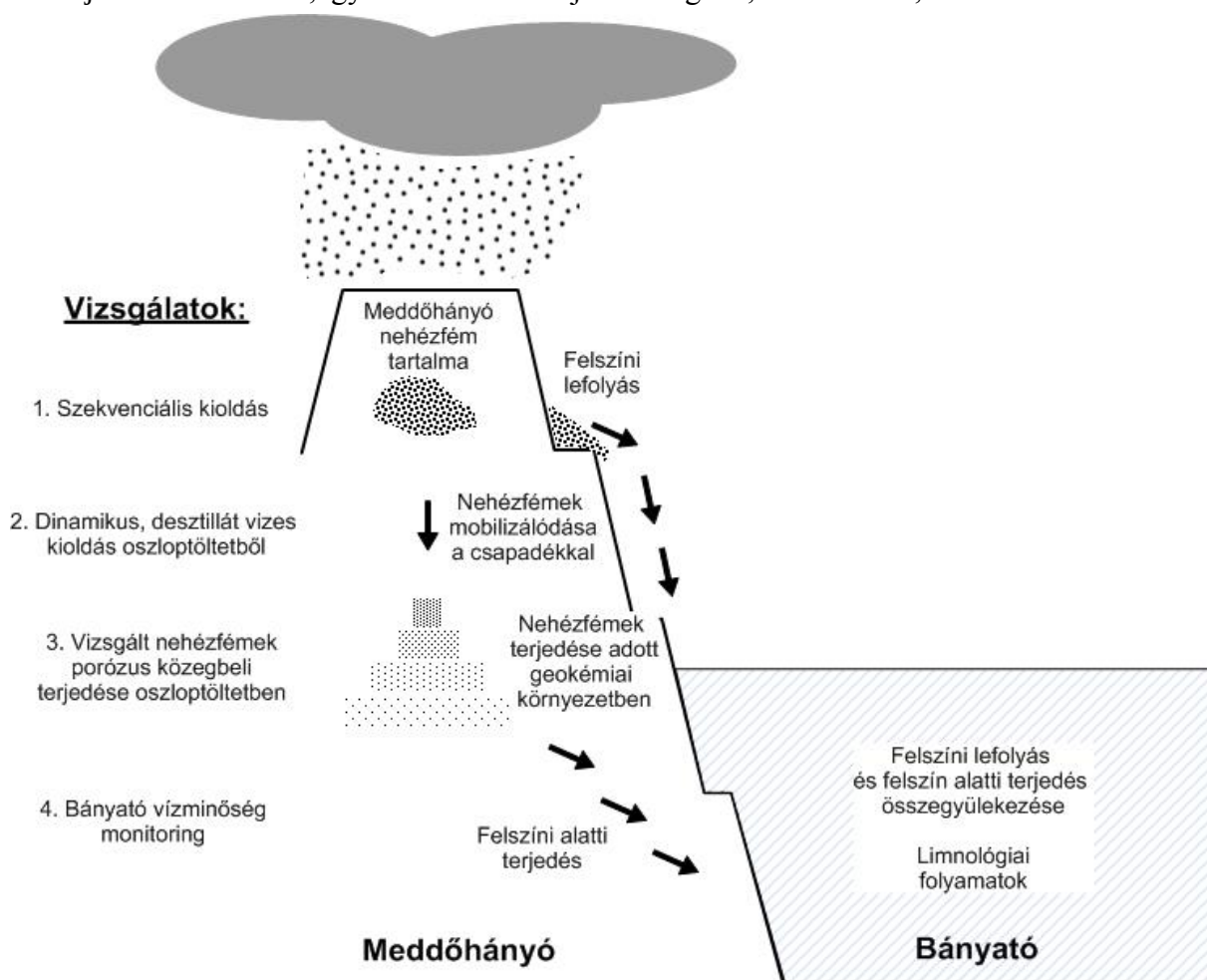
Kutatómunkám során abból a hipotézisből indultam ki, hogy a rudabányai bányaterületen visszamaradt rekultiválatlan meddőhányók környezeti terhelése jelentős, hatást gyakorolnak a felszíni vizekre, mely hatás azok minőségében kimutatható. Ennek igazolására állítottam össze azt a vizsgálatsorozatot, melyet az 3.2. fejezetben mutatok be részletesebben.

3.2 Munkaterv

Doktori értekezésemben a felhagyott rudabányai bányaterületen visszamaradt rekultiválatlan meddőhányók felszíni vizek minőségére gyakorolt hatását vizsgálom. Kutatómunkám onnan indult, hogy néhány kiválasztott meddőhányó felszíni mintájában szekvenciális kioldási vizsgálatok segítségével meghatároztam a jellemző nehézfémek mennyiségét, majd dinamikus, desztillált vizes kioldási oszlopkísérletekben a légköri csapadék nehézfém mobilizáló hatását modelleztem. Ezekből az oszlopkísérletekből léptem tovább a vizsgált nehézfémek porózus közegbeli terjedésének vizsgálatához, amit szintén oszlopkísérletekben modelleztem. A fenti laborvizsgálatokkal párhuzamosan nagyfelbontású, 1,5 éves időtartamú vízminőség monitoring programba kezdtem a Rudabányai-tavon. A bemutatott vizsgálat és monitoring sorozatot az **3-1. ábra** foglalja össze, mely jól szemlélteti, hogy hogyan jutok egyik vizsgálatból a másikba, valamint az előző vizsgálat eredménye hogyan vezet el a következő kísérlethez és miért indokolja azt.

A szekvenciális kioldási vizsgálatok remek eszközök, ha nem csak arra vagyunk kíváncsiak, hogy egy mintában mekkora az adott elem összes mennyisége. Számos szekvenciális kioldási sor létezik a gyakorlatban (Tessier, et al., 1979) (Cardoso Fonseca & Martin, 1986) (Ure, 1996) (Hall, et al., 1996) (Dold & Fontboté, 2001)). Ezek többnyire vagy a felbontásukban különböznek egymástól vagy abban, hogy az azonos szekvenciákban eltérő feltárószereket használnak. Én a kioldási vizsgálatokban a Tessier-féle szekvenciát (Tessier, et al., 1979) és az MSZ 21470-50:2006 magyar szabványt alkalmaztam. Ezek segítségével meg tudtam határozni a meddőhányó minták vízzoldható, kicserélhető, karbonát vegyületekben lévő, szerves vegyületekhez kötött és összes elemtartalmát.

A szekvenciális kioldási kísérletek igazolták, hogy egyes nehézfémek jelentős mennyiségben vannak jelen a mintákban, így következett az újabb vizsgálat, a dinamikus, desztillált vizes kioldási



3-1. ábra A kutatómunka képi összefoglalása

oszlopkísérlet. Ez jól modellezte a csapadék nehézfém mobilizáló hatását. A meddőhányón függőlegesen keresztül szivárgó csapadék telítetlen közegben szivárog, viszont én arra is kíváncsi voltam, hogy telített szivárgás esetén hogyan változik a kioldott elemek mennyisége, így mindkét esetet modelleztem.

A dinamikus, desztillált vizes kioldási kísérletek rámutattak, hogy vannak olyan nehézfémek, melyek már a desztillált víz, mint oldószer hatására is mobilizálódnak. A mobilizált nehézfémek vízzel történő terjedését porózus közegben számos folyamat befolyásolja, melyeket gyűjtőnéven transzport paramétereknek nevezünk. Ezek meghatározására állítottam össze azokat az oszlopkísérleteket, melyekben az egyes nehézfémek terjedési viselkedését figyeltem meg az adott geokémiai környezetben. A kísérletek eredménye extrapolálható, így következtethetünk majd arra, hogy a bányaterületen a mobilizált nehézfémek hogyan fognak viselkedni az adott földtani közegbeli terjedésük során.

A bányaterületen rendkívül nehéz lenne nyomon követni a felszíni lefolyással és a felszín alatti terjedéssel töba jutó nehézfémek mennyiségét. Erre igazából nincs is szükség, mert a bányató vizében oldott nehézfémek koncentrációját, ezen keresztül a víz minőségét az összetett kémiai,

fizikai és biológiai folyamatok határozzák meg, nem a tóba jutott nehézfémek tényleges mennyisége. A Rudabányai-tó nagy felbontású vízkémiai monitoringját a nehézfémek horizontális és vertikális eloszlásának nyomon követése céljából indítottam el, viszont kiderült, hogy ettől sokkal fontosabb az előbb említett folyamatok felderítése, mivel a nehézfémek eloszlását azok irányítják.

Az elvégzett vizsgálatok, kezdve a szekvenciális kioldásokkal a bányató vízminőség monitoringjáig, mind közelebb vittek a célomhoz, hogy átfogó képet kapjak a terület környezeti állapotáról. Ez különösen abból a szempontból érdekes, hogy az AMD (acid mine drainage) vagy magyarul savas bányavíz szivárgás jelenségével, ami a szulfidos érceket termelő bányákban jellemző, számos kutató, szakember foglalkozik (Kefeni, et al., 2017) (Simate & Ndlovu, 2014), viszont a rudabányai bányához hasonló karbonátos geokémiai környezetben lévő bányák száma csekély, azokat kevesebben kutatják, ezért érdemes azt tüzetesebben is megvizsgálni.

4 A RUDABÁNYAI TERÜLET FÖLDTANI FELÉPÍTÉSE, ÉRCESEDÉSI FOLYAMATAI, VÍZFÖLDTANA

A terület földtanával, ércesedésének vizsgálatával számos szerző foglalkozott már régebben is (Pálfy, 1924) (Pantó, 1955) (Pantó, 1956) (Nagy, 1982). Célszerűbbnek látom viszont az újabb ismeretek áttekintését, ezért ezeket a továbbiakban a legfrissebb irodalom, Szentpétery és Less (Szentpétery & Less, 2006), valamint Szakáll (Szakáll, 2001) alapján mutatom be.

4.1 A Rudabányai-hegység szerkezete

A Rudabányai-hegység szerkezetét Szentpétery & Less, 2006 alapján tekintem át.

A Darnó-zóna menti vízszintes elmozdulások a területet három, DDNy-ÉÉK-i csapású szegmensre osztják.

A legnyugatibb szegmens a Szőlősardói-egység, melyet Ny felől a Darnó-zóna Ragály felé kifutó ága, KDK felől a rudabánya-bódvarákói elmozdulás DNy- része határol. É-on az Aggteleki-hegységgel torlódási zóna mentén érintkezik, D-en alsó-miocén és pannóniai medenceüledékek települnek rá. Az egységet a szőlősardói rétegsor építi fel, első poszttektonikus üledéke tengeri alsó-miocén (Putnoki Slír).

A középső, telekesi szegmens a Rudabányai-hegység fő tömege, melyet NyÉNy felől a rudabánya-bódvarákói, DK felől a rudabánya-martonyi eltolódás fog közre.

A telekesi szegmensben három egymást felülíró szerkezet mutatható ki. Takarós felépítésben legalsó helyzetű a bódvarákói „pseudoautochton”, melyen az aggteleki-hegységgel megegyező felépítésű „dörzsbreccsaszőnyeg” fekszik. Ezen található a bódvai rétegsorú Bódvai-takaró (a Szilicei-takaró laterális megfelelője). A legfelső tektonikai egység a tornai rétegsor által felépített Martonyi-takaró. Ennek gyűrt, pikkelyes szerkezete független az alatta fekvő tektonikai egységek együttes gyűrt pikkelyes szerkezetétől. Ennek alapján elképzelhető, hogy az Alsó-hegyi-takarórendszerhez hasonlóan a Martonyi-takaró is másodlagos, de attól eltérően áttolódása nem kapcsolható a gyűrődésekhez.

Az elsődleges takarós szerkezetet (melybe a Martonyi-takaró nem tartozik bele) erős D-i vergenciájú gyűrt-pikkelyes szerkezetek írják fölül. É-ről D felé első a bódvarákói antiform, melynek magjában a bódvarákói „autochton” bódvarákói sorozatbeli közetei bukkannak elő. Utána a szár-hegyi szinklinális következik, mely a szár-hegyalji feltolódás mentén a mész-völgyi antiklinálisra tolódott rá. A gyűrt szerkezet ezután a dunna-tetői szinklinálisban, majd a hársasvölgy-konyha-völgyi antiklinálisban folytatódik, melyek a szalonnai feltolódás mentén rápikkelyeződtek a D felé erőteljesen átbuktatott telekes-oldali szinklinálisra. Ennek D-i oldalát a csehi-hegyi feltolódás metszi.

A Rudabányai-hegység fő tömegének első poszttektonikus üledéke – Rudabánya-Szendrő között - alsó-miocén tengeri rétegsor (Bretkai Mészkő), a tömeget DK-ről határoló Rudabányai-martonyi vízszintes elmozdulás zónájában becsípve ugyanakkor Putnoki Slír is található.

A Rudabányai-hegység DK-i, szuhogyi szegmensét ÉNy felől a rudabánya-martonyi vízszintes eltolódási zóna, DK felől a Szendrői-hegység felé valószínűleg szintén vízszintes eltolódás választja el. Mozgása során ez a szegmens a hegység fő tömegének DK-i szegélyéről

kőzettömegeket „dörzsölt” le és sodort ÉK felé. Ilyenek a rudabányai és a martonyi érces összlet, melyek belső szerkezetét a vízszintes eltolódások kuszálhatták össze.

A Szuhogyi-szegmens D-i részén (Rudabányától Tornaszentandrásig) takarós szerkezet nem ismert Ny-ról K felé előbb a tornai sorozat, majd az „upponyi típusú” paleozoikum kőzetei következnek. Utóbbira a teljes mezozoikum kimaradásával a kontinentális kifejlődésű, eggenburgi Szuhogyi Konglomerátum települ, mely jelentős deformációt szenvedett.

4.2 Szerkezeti fejlődés

A szerkezeti fejlődést Szentpétery & Less, 2006 alapján mutatom be.

A perm közepén még szárazföldi terület az időszak végétől kezdve fokozatosan süllyedni kezdett, először túlsós lagúnák alakultak ki, melyekben gipsz és anhidrit (Perkupati Evaporit) képződött. A triász elejétől a tenger egyre nagyobb területet öntött el, a szárazföld pedig egyre északabbra tolódott. Az onnan behordott törmelék mennyisége eleinte kompenzálta a terület süllyedését, így az üledékképződés a kora-triászban segélytengeri körülmények között folytatódott az anisusi közepéig. Eközben az É felé távolodó szárazföld törmelékszállító képessége csökkent, viszont az anisusitól kezdve gazdag élővilág jött létre a tengerfenéken. A biogén karbonát-kiválászás ellensúlyozni tudta a kéregsüllyedést, melynek következtében a sekélytengeri körülmények továbbra is fennmaradtak. Az anisusi közepére karbonátplatform alakult ki, melyen a Steinalmi Formáció biogén karbonátjai ülepedtek le. Ez a karbonátplatform hasadt szét az anisusi közepén, melynek következtében a ladinra létrejött az É-i kontinentális aljzaton fekvő szilicei és a középső, elvékonyodott kontinentális és óceáni kérgen fekvő mellétei, valamint D-i kontinentális aljzatú tornai fáciesterület.

A mellétei fáciesterület kialakulásával a régió alatti bazaltos magma a mellétei óceánközépi kiömlési centrum felé áramolhatott, amely másfelől a kéregsüllyedést is tovább fokozta.

Az anisusi karbonátplatform nagy része elsüllyedt, a kialakult medencében többnyire mélytengeri viszonyok uralkodtak. Ez az állapot a triász folyamán fennmaradt a mellétei, szilicei és tornai területen.

A késő-triász elején klímaváltozás következett be, melynek során az addigi arid klíma nedvessé vált. Ennek következtében a törmelékanyagok még a távoli szárazföldekről is messzire tudtak bejutni a tengerbe.

A jurában továbbra is mélytengeri állapotok uralkodtak. A jura közepétől a mellétei fáciesterület D-ről É felé szubdukálódni kezdett, a gömöri kontinentális aljzat alá bukott. Másik része áttolódott létre hozva a Mellétei-takarót.

Az elnyelődő óceáni kéreg kőzetei a gömöri kontinentális aljzat alatti magas hőmérsékleten megolvadtak és egyrészt belenyomultak az aljzatba gránitok képében, másrészt riolitos szigetivulkanizmust hoztak létre a felszínen, melynek nyomai a bódvai sorozat jurájában megtalálható. A keletkező vasban gazdag hidrotermális oldatok metasomatózist eredményeztek az aljzatban és a szilicei típusú buroksorozatban. Így jött létre a rudabányai, martonyi ércesedés.

A mellétei terület teljes eltűnése után a gömör-szilicei és uppony-hídvégárdói-tornai kontinentális aljzatok egymásnak ütköztek. A szubdukció során a gömöri aljzatban kialakult gránit tömbök megszilárdulásával a terület emelkedni kezdett. Ennek következtében a gömöri mezozoos burok a Perkupati Evaporit rétegen átcúszott az uppony-hídvégárdó-tornai „autochton”-ra. Ennek

hatására szakadt el egymástól az aljzatban maradt gömöri gránit és rudbányai-ércesedés, valamint az áttolódott riolit és a rudabányai ércesedés. Az áttolódott buroksorozatból alakult ki a Szilicei-takarórendszer.

A területet ért első térrövidülés és deformációs esemény nyomán az Aggtelek-Rudabányai-hegység elsődleges takaró szerkezete, az uppony-hídvégardó-tornai „autochton”-ból, a legyalult közettömegekből álló, köztes rétegből és a Szilicei-takarórendszerből áll.

Az elsődleges takarós szerkezet így egybeforrva szenvedte el a kréta korszakban végbe menő gyűrődéses deformációt. Az É-D-i irányú kompresszió először valószínűleg nagy amplitúdójú redőket hozott létre. A folytatódó kompresszió későbbiekben már csak D-i vergenciájú feltolódásokban tudott elmozdulni.

A területet ért harmadik térrövidülési esemény az oligocén-miocén között, a Darnó-zóna menti vízszintes eltolódásokhoz kapcsolódik. A Bükk és a Szendrői-hegység tömegének a mai Szlovénia, Horvátország területéről induló mozgása aktivizálta az Aggteleki-hegységtől D-re fekvő területeket, melyek ennek hatására vonszolódtak a mai helyzetükbe, kialakítva a földtani értelemben vett Rudabányai-hegységet, melyet az ÉÉK-DDNy-i csapású vízszintes eltolódások három szegmensre osztják, Ny-ról K felé haladva a szőlősdói, a telekesi és szuhogyi szegmensre.

A telekesi szegmens először a szőlősdói szegmens, majd az Aggteleki-hegység mellett ÉÉK felé haladt. A telekesi szegmens konszolidálódásakor a legdélebből indult szuhogyi szegmens még aktív lehetett. Mozgásának útját a szalonnai nyírási zóna jelzi, mely Rudabányától Martonyiig fut és magába foglalja a rudabányai érces tömeget (Szentpétery, 1997).

Az egész Darnó-öv menti mozgássorozatban a motor szerepét játszó Bükk-Szendrői-egység valahol a mai alsó Bódva-völgy mentén mozgott el a Rudabányai-hegység mellett és azzal a Rakaca-pataktól É-ra ütközött. Ennek nyomait ma pannóniai üledékek fedik.

A Darnó-öv menti mozgások után lényegében már kialakult Aggtelek-Rudabányai-hegység a miocén nagy részében szárazulat volt, melynek mállási reliktumai itt-ott még megtalálhatóak. A miocén végére azonban egyes területek (az Aggteleki-hegység délebbi részei) hegységperemi vetők menti kiemelkedésével párhuzamosan megindult az erózió is, mely elsősorban a lazább üledékekkel (Perkupati Evaporit, Putnoki Slír, uppony-hídvégardói sorozat) fedett területeket érintette. Ezekbe tudott benyomulni a Pannon-„beltó”, mocsári-tavi-folyóvízi üledékekkel kitöltve a létrejött medencéket. A pannóniai üledékképződési ciklust édesvízi mészkőképződés zárta le. A területet ekkor és ezután már csak blokktektonikai mozgások érték.

A hegység legújabb kiemelkedése, mely a pliocén végétől kezdődött és több ciklusban azóta is tart, a Kárpátok általános kiemelkedésének előterében játszódott le. A pleisztocén időszak periglaciális klímája alatt a folyók (patakok) váltakozva bevágó- és lerakó-szakasz jellegűek. A kialakult patak és folyóvölgyekben a folyóvízi üledékek akkumulációja napjainkban is tart.

4.3 Az ércesedés kialakulása

Az ércesedés kialakulását Szakáll, 2001 alapján tekintem át.

A triász kőzetek tektonikai igénybevétele során a rideg mészkő és dolomit tömegek feldarabolódtak, összemorzsolódtak, a képlékeny márga pedig benyomult a kisebb nyomású helyekre. Ez a szerkezeti adottság teremtette meg az alapfeltételét a vasérctelep metasztatizálás általi kialakulásának, melynek döntően a gutensteini dolomit volt a befogadó kőzete. A folyamat

egy szerkezetileg meghatározott övben, az egyik legjelentősebb hazai tektonikai zónában, a Darnó-zónában játszódott le. Ez az ősi töréses vonal ÉÉK-DDNy-i csapásirányú, mely a földtörténeti események során többszörösen felújult.

Az üledékes kőzetek felaprózódásával megnőtt a felület, amellyel a hidrotermák érintkezésbe léphettek, a vízzáró márga pedig biztosította, hogy az oldatok huzamosabb időn keresztül tartózkodjanak a mészkő, dolomit táblák között, így téve az elemkicserélődés folyamatát hatékonyabbá.

A metasomatózist megelőző szakaszban a feltolódásos vetők mentén gyengén sziderites és hematitos ércesedés alakult ki. A vasércképződés fő időszakában - a vasas metasomatózis során - a dolomit és mészkő anyagából sziderit, ankerit és vastartalmú dolomit elegyből álló pátvasérc (vagy sziderites érc) keletkezett. A metasomatózis kora a pátvasércben lévő szericit K-Ar radiometrikus kormeghatározása alapján nem lehet idősebb, mint 175 millió év. A vasas metasomatózis tehát a középső-anisusi (korai alpi) riftesedéssel együttjáró folyamatokkal lehet összefüggésben, és nem szükségszerűen kapcsolódik magmás folyamatokhoz. A pátvasérc karbonátjainak oxigén és szén stabilizotóp-összetétele is leginkább a metasomatizáló oldatok metamorf eredetét támasztja alá.

A vasas metasomatózist a későbbiekben egy, a szulfidok és a barit kiválásával jellemzett hidrotermás tevékenység követte. Ez a jelentős elemvándorlással járó folyamat a terület szerkezeti fejlődésének egy későbbi szakaszában mehetett végbe. A metasomatózist szenvedett dolomit- és mészkőtömegekben áramló hidrotermás oldatok a vízzáró márgahatáron megtorlódtak, emiatt 0,5-3 m vastagságú, elsősorban baritból álló szegélyi képződmény, ún. szegélybarit alakult ki. A metasomatózist követő, szulfidokkal és barittal kísért karbonátok létrejötte - az oxigén és szén stabilizotópos vizsgálatok alapján - nem egyszerűen a metasomatikus karbonátok remobilizációját jelzi, hanem olyan hidrotermális fluidumok szerepét is feltételezi, melyek feltörését magmás folyamatokkal összefüggő események is okozhatták. A galenit ólomizotópos vizsgálatából az látszik, hogy az ólom forrása paleozóos korú kéregrészekben keresendő, tehát nem zárható ki az, hogy egy szubdukciós eseményhez kötődő tektonikai folyamat során történt remobilizáció okozta a jelenlegi helyzetébe történt vándorlását. Ha az ólomnak paleozóos képződményből való származását vesszük alapul, akkor a szulfidok kiválása minden bizonnyal még a takaróképződés előtt (a középső-krétában vagy korábban) történhetett.

Tekintettel arra, hogy az érctelep a krétától a miocénig a felszínen, illetve a felszín közelében volt, jelentős oxidációs-cementáció zóna alakult ki a mállási folyamatok során. Mivel az érctelep igen hosszú időn át volt a felszín közelében, és mivel az ércesedés kialakulását követően a kőzetösszlet erősen összetöredezett, az oxidáció 40-60 m mélységig jelentősen átalakította az elsődleges érces képződményeket. Az oxidációs övben kialakult másodlagos vasérc típus összefoglaló neve barna színéről a barnavasérc (limonitos érc) nevet kapta. Az ásványparagenezis alapján minden bizonnyal 150-100 °C-nál kisebb hőmérsékletű késői hidrotermás folyamatok során egyes barnavasérc-testek redukzív környezetben történő átkristályosodásából, szulfidok kíséretében keletkezett a másodlagos vasérc redukzív típusa, a szferosziderites érc, illetve a kovásodott limonit.

4.4 Hidrológia, vízföldtan

A területen megtalálható kőzetek a mészkő, az agyagpala, a homokkő, a pannon homok, az agyag és az oligocén márga, ennek megfelelően találunk jó, közepes és rossz vízvezető képességű kőzeteket. Kisebb esőzés esetén a párolgás dominál. A bánya területén csapadéktól függően, a karbonátos kőzetekben a karsztvizekre jellemző módon, hasadékok, járatok mentén jut mélyebb szintekre a csapadék. Összefüggő karsztvízrendszer nem alakulhatott ki a jelentős tektonikai igénybevétel miatt, a dolomit és mészkő táblák feldarabolódtak és közéjük márga préselődött. A neogén összletben egymás után váltakozva találhatóak meg a vízvezető (homok), és vízzáró (aleurolit, agyag) kőzetek (Németh & Kovács, 2011).

A területre lehulló éves csapadék átlagosan 630-670 mm közé esik. Általában a legcsapadékosabb hónapok nyáron fordulnak elő, június és július környékén, amikor több mint 100 mm csapadék is hullhat, de előfordult már 250 mm mennyiségű csapadék is (Németh & Kovács, 2011). Nagyobb esőzések után jelentős felszíni lefolyással kell számolni, melynek összegyülekezési helye a Rudabányai-tó.

A tó kialakulása a bányászat befejezéséhez köthető, ugyanis azzal együtt az aktív vízszintsüllyesztés is befejeződött. Ennek következtében a felszíni és a felszín alatti vizek összegyülekezéséből egy tó jött létre a külszíni fejtés gödrében (**4-1. ábra**). A tó legmélyebb pontja 33 m, ami az északi végében található, de átlagosan 10-15 m-es vízmélység jellemzi.



4-1. ábra A rudabányai bányató

5 SZEKVENCIAÁLIS KIOLDÁSI VIZSGÁLATOK

5.1 Irodalmi áttekintés

A potenciálisan toxikus elemek, mint például a As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb vagy a Zn megmaradó, nem bomló szervesetlen szennyezőknek tekinthetők a környezeti rendszerekben (Heltai, et al., 2018), legyen szó talajról, felszín alatti vízről, vízi üledékről, stb. A nehézfém-szennyezések forrása többnyire bányászati, ipari, mezőgazdasági, közlekedési vagy kommunális hulladék (Heltai, et al., 2018). Kutatási témámnál maradva, az ércbányászat és az ércfeldolgozás során négy tipikus hulladék keletkezhet, melyek nagy környezeti kockázattal bírnak nehézfém-tartalmuk miatt:

1. bánya hulladék (meddő kőzet, alacsony érc-tartalmú kőzet),
2. meddőhányó
3. meddőhányó csurgalék víz
4. savas bányavíz (angolul acid mine drainage, röviden AMD) (Anju & Banerjee, 2010).

A szilárd bánya hulladékok a legtöbb esetben még a bányaterületen lerakásra kerülnek, viszont a lerakók kialakítása a legkevésbé sem nevezhető környezetbarátnak (Anju & Banerjee, 2010). A szél és a víz eróziójával a málló kőzetekből tovaterjednek a nehézfémek (Fernández-Ondoño, et al., 2017). Így nemcsak a bányát övező területeket szennyezik el, de nagyobb távolságra is eljuthatnak akár a felszínen, akár a felszín alatt (Anju & Banerjee, 2010). A bányaterületen hagyott, rekultiválatlan szennyező források pedig több tíz, vagy akár több száz évig is utánpótlást biztosítanak ezeknek a nehézfém szennyezéseknek (Anju & Banerjee, 2010).

Egy talaj- vagy üledékminta szennyezettségének vizsgálatakor mindig felmerül egy kérdés, mekkora is benne a nehézfém koncentrációja. Ez önmagában viszont nem elegendő információ, ugyanis a nehézfémek egy időben több formában lehetnek jelen a mintában. Ezt hívják speciációnak, ami egy adott elem, legyen az nehézfém például, annak fizikai-kémiai formái (speciészei) közötti megoszlását jelenti. Az összes szennyező elem teljes speciációjának a feltárása nem lehetséges, mert a különböző környezeti minták szerkezete nagyon eltérő és összetett lehet (Horváth, et al., 2013), de nincs is rá szükség, mert kisebb felbontásban is megkaphatjuk a szükséges információkat. Az eszközeink, melyekkel fizikai vagy kémiai tulajdonságuk alapján frakciókba választhatjuk szét a nehézfém speciészeket, a szekvenciális kioldások.

A régi gyakorlat, amelyet Tessier és tsai (Tessier, et al., 1979) kifogásoltak és megalkották az első szekvenciális kioldási sort (Heltai, et al., 2018), a konvencionális, savas feltárás volt, amivel csak a vizsgált minta teljes elem-tartalmát lehetett meghatározni. Tessier és tsai munkájukban (Tessier, et al., 1979) vízi üledéket vizsgáltak és azt mondták, hogy ha az üledékminta teljes elem-tartalmát szennyezésnek tekintjük, akkor azt feltételezzük, hogy az adott elem összes formája (speciése) ugyanolyan hatást gyakorol a környezetre, ami természetesen nem igaz. Ugyanezen a véleményen van (Chao, 1984) (Cole & Rose, 1984) és (Cardoso Fonseca & Martin, 1986), hogy a geokémiai kutatások esetében előnyben kell részesíteni a szekvenciális kioldást az egyszerű, savas feltérési módszerekkel szemben. Egy szekvenciális kioldás egymásra épülő kémiai kezelésekből áll, melyben minden soron következő lépcső egy erősebb vagy más természetű hatást gyakorol a mintára az előzőhöz képest (Hall, et al., 1996). Tessier és tsai 5 lépcsős szekvenciája a következő csoportokba bontja fel a teljes elem-tartalmat: kicserélhető, karbonátokhoz kötött, vas- és mangán-

oxidokhoz kötött, szerves anyagokhoz kötött és maradék, vagy visszamaradó (Tessier, et al., 1979). Meg kell azonban jegyezni, hogy a szekvenciális kioldások szelektivitása nem 100%-os, több tényező is befolyásolja, úgymint az idő, az oldószer és a minta érintkezésének természete, a minta szemcseméretének finomsága stb. (Hall, et al., 1996). Tessier és tsai módszere ugyan időigényes, viszont részletes információt hordoz a nehézfémek eredetéről, az előfordulásuk módjáról, biológiai és fizikai kémiai hozzáférhetőségükről, mobilitásukról és transzportjukról (Tessier, et al., 1979).

Tessier és tsai óta több szekvenciális kioldási sort is kidolgoztak, melyek közül néhány kiragadott példa látható az **5-2. táblázatban**. Idővel a Tessier-féle kioldási sorral szemben támadt az az igény a szakma részéről, hogy gyorsabban elvégezhető módszerre lenne szükség. Kifogásolták a megbízhatóságát is, mert fennállt annak a lehetősége, hogy az egyes kioldási lépcsők között elszennyeződhet a minta (Horváth, et al., 2013). Ekkor tűzte ki célul az Európai Közösség Referencia Hivatala (European Communtiy Bureau of Reference) egy egyszerűbb kioldási sor kidolgozását, referencia mintaanyaggal együtt a mérések validálása érdekében. Ez lett az Ure és tsai nevéhez fűződő BCR kioldási sor, ami egy egyszerűsített 3+1 lépcsős kioldási sor (Ure, et al., 1993). A BCR „savval kivonatható”, „redukálható”, „oxidálható” és „visszamaradó” frakciókba bontja szét a minta teljes elemtartalmát (Ure, et al., 1993) (Papassiopoli, et al., 2009) (Schintu, et al., 2016) (Heltai, et al., 2018). Ezek a frakciók egyébként megfeleltethetők a Tessier és tsai által kidolgozott extrakciós sor lépcsőinek. A „savval kivonatható” szekvencia magába foglalja a vízoldható, kicserélhető és a karbonátokhoz kötött frakciókat. A „redukálható” szekvencia a vas- és mangán-oxidokhoz kötött csoportnak, az „oxidálható” pedig a szerves anyagokhoz, szulfidokban kötött csoportnak felel meg (Anju & Banerjee, 2010) (Horváth, et al., 2013).

Vizsgált, szimulált környezeti hatás esetén a szekvenciális kioldások nem adnak információt a nehézfémek oldatba jutási folyamatainak kinetikájáról, viszont előrejeleznek mennyiségeket, melyek potenciálisan elérhetővé válhatnak adott környezeti feltételek esetén (Papassiopoli, et al., 2009).

Egy minta teljes elemtartama nem tekinthető a növények számára maradéktalanul elérhetőnek. A biológiai elérhetőség, felvehetőség sok tényező (mint a talaj textúra, talaj pH, kationcserekapacitás, szervesszén-tartalom, stb.) függvénye (Fernández-Ondoño, et al., 2017). A vízoldható és a kicserélhető elemtartalom viszont a legtöbb esetben mobilnak és a biota számára elérhetőnek feltételezhető (Schintu, et al., 2016) (Fernández-Ondoño, et al., 2017). A többi forma (karbonátokhoz, vas- és mangán-oxidokhoz kötött, vagy szerves komplexekben lévő frakciók) vagy elérhető vagy erősen kötött, attól függően, hogy milyen fizikai és kémiai tulajdonságokkal bír a talaj vagy az üledék (Kersten, 2002).

Kutatásom során a szekvenciális kioldásokkal a nehézfémek mobilitását vizsgáltam a rudabányai meddőhányó mintákban. Az ismeretes, hogy a redox és pH körülmények változása mobilizálhatja a nehézfémeket a különböző frakciókból, ezért egy bányaterületen különösen fontos lenne ezek monitoringozása (Anju & Banerjee, 2010). Amennyiben nem áll rendelkezésünkre monitoring rendszer, a szekvenciális kioldásokkal kell meghatározni a mobil elemtartalmat és az eredménye alapján becsülni, hogy legrosszabb esetben milyen méretű szennyezéssel kell számolni.

A környezeti károk kezelése, a kármentesítés nem képezte kutatásom tárgyát, viszont a témához kapcsolódóan meg kell említenem, hogy a szekvenciális kioldások a remediáció hatékonyságának becslésére is alkalmas eszközök (Papassiopi, et al., 2009), azon keresztül, hogy információt szolgáltatnak a mobil és felvehető elemtartalom mennyiségéről.

5.2 Anyag és módszer

5.2.1 Mintavétel, minta előkészítés

A talajmintavétel az *MSZ 21470-1:1998 Környezetvédelmi talajvizsgálat. Mintavétel* című szabványban foglaltak szerint történt. A mintázandó meddőhányókat egy korábbi kutatómunka alapján (Tóth, 2008) választottam ki. Az átnézeti térkép az **1. mellékletben** látható. Először a 13 számú meddőhányóról, majd a 15 számúról gyűjtöttem mintát, végül a Rudabányai-tó DNy-i végében lévő 24-es és 27-es számú meddőhányókat mintáztam. Előre meghatározott pontokból, felszíni mintákat gyűjtöttem kézi mintavevővel, mely anyagának megválasztásakor ügyeltem arra, hogy az ne szennyezze el a gyűjtött mintákat. Egy mintavételi pont esetében 1 m² területről vettem átlagmintát. A mintákat műanyag tárolóban szállítottam a laboratóriumba, ügyelve, hogy a szállítás során keresztiszennyezés ne történhessen, majd előkészítésig -20°C-on tároltam. A talajminta előkészítése az *MSZ 21470-2:81 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Talajminta előkészítése, nedvességtartalom, elektromos vezetés és pH meghatározása* című szabvány alapján történt. A gyűjtött minták könnyű mechanikai összetételűek voltak, így szétaprózásukat gumikesztyűs kézzel végeztem. Szárításuk szárítószekrényben 105 °C - on történt. A kivonatok készítéséhez először porcelán mozsárban porítottam a mintát, amit ezután 2 mm-es lyukbőségű szitán átszitáltam. A porítás során figyelembe kellett vennem, hogy 2 mm-nél nagyobb szemcsék is voltak a mintában. Ezeket addig porítottam, amíg a teljes mintamennyiség át nem jutott a 2 mm-es szitán.

5.2.2 Szekvenciális kioldások

Vizsgálataim során az *MSZ 21470-50:2006 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikuselem-, a nehézfém- és a króm(VI)tartalom meghatározása* című szabványban leírt és a Tessier és tsai által kidolgozott szekvencia sort (Tessier, et al., 1979) használtam. Utóbbi kioldási sort néhány pontban módosítottam, hogy jobban illeszkedjen a rudabányai ércesedés adottságaihoz. Szakáll S. (Szakáll, 2001) nyomán megvizsgáltam, hogy milyen ásványokat azonosítottak már a területen, majd az alapján, hogy adott ásvány mely frakcióban várható, egy táblázatot készítettem (**5-1. táblázat**). Tessier és tsai által leírt sor elejére betettem a vízzoldható frakciót, amit Dold (Dold, 1999) leírata alapján készítettem. A sorból elhagytam az Fe- és Mn-oxidokhoz kötött elemtartalmat meghatározó lépcsőt, mert az első körben végzett kioldási vizsgálatok során nem találtam a keresett nehézfémeket ebben az extraktumban. Az utolsó visszamaradó frakció meghatározására pedig nem a HF-HClO₄ elegyet használtam, hanem a Hall és tsai (Hall, et al., 1996) által leírt KClO₃-HCl-HNO₃ kombinációt, amit kifejezetten a szulfidokban kötött elemtartalom meghatározására ajánlanak. Elvettem a H₂O₂-HNO₃ elegy használatát is, ugyanis Tessier és tsai ezen vegyületeket csak a szerves anyagokhoz kötött elemtartalom meghatározásához ajánlják. Az **5-1. táblázatból** viszont kitűnik, hogy számos

szulfidos érce van mindhárom nehézfémnek, tehát a szulfidos frakció külön történő meghatározása indokolt.

5-1. táblázat A rudabányai réz-, cink- és ólomtartalmú ásványok csoportosítása a kioldási
lépcsők alapján (Szakáll ásványjegyzékét (Szakáll, 2001) felhasználva)
Jelmagyarázat: *Cu és Zn közös ásványa, #Pb és Zn közös ásványa

	Vízoldható frakció		Karbonátokban kötött frakció	Szulfidokban kötött frakció	
	szulfátok	arzenátok		terméselem	szulfid
réz- ásványok	serpierit*	olivenit	rosasit*	termés réz	tetraedrit
	posnjakit	lavendulán	karbonátcianotrichit	kolimit	bournonit [#]
	antlerit	konikalkit	azurit		kalkozin
	brochantit	cornubit	malachit		tennanit
	devillin		clarait*		skinnerit
					bornit
					mawsonit
					kalkosztibit
					idait
					djurleit
					famatinit
					covellin
					domeykit
					digenit
ólom- ásványok	anglesit	beudantit	cerusszit		boulangerit
	plumbojarosit	mimetezit			galenit
	linarit	piromorfit			geokronit
					galenobizmutit
cink- ásványok		austinit	cinkrosasit*		szfalerit
			aurikalkit*		
			smithsonit		

5-2. táblázat Példák szekvenciális kioldási sorokra

Vízdoldható	Kicserélhető	Karbonátokhoz kötött	Felvehető	Mn oxidok	Amorf Fe oxihidroxidok	Kristályos Fe oxidok	Szerves vegyületek	Elsődleges szulfidok	Maradék (Összes)	Hivatkozás
	1 M MgCl 7,0 pH-n	1 M Na-acetát 5,0 pH-n			0,04 M NH ₂ OH·HCl 25%(v/v) ecetsavban		H ₂ O ₂ – HNO ₃		HF-HClO ₄	(Tessier, et al., 1979)
	1 M NH ₄ -acetát 4,5 pH-n			0,1 M NH ₂ OH·HCl 2,5 pH-n	0,175 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M oxálsavban 3,3 pH-n sötétben	0,175 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M oxálsavban UV fény alatt			HF-HNO ₃ - HCl	(Cardoso Fonseca & Martin, 1986)
		0,11 M CH ₃ COOH				0,1 M NH ₂ OH·HCl 2 pH-n	H ₂ O ₂ Na- acetátban			(Ure, et al., 1993)
		1 M Na-acetát 5,0 pH-n			0,25 M NH ₂ OH·HCl 0,25 M HCl-ban	1 M NH ₂ OH·HCl 25% CH ₃ COOH-ban		KClO ₃ – HCl HNO ₃	HF- HClO ₄ - HNO ₃	(Hall, et al., 1996)
Víz	1 M NH ₄ -acetát 4,5 pH-n				0,2 M NH ₄ - oxalát 3,0 pH-n	0,2 M NH ₄ - oxalát 3,0 pH-n 80 °C-on	35% H ₂ O ₂	KClO ₃ és HCl	HNO ₃ -HF- HClO ₄ -HCl	(Dold, 1999) (Dold & Fontboté, 2001)
Víz			EDTA, NH ₄ OH, CH ₃ COOH 4,65 pH-n						H ₂ O ₂ –HNO ₃ vagy aqua regia	(MSZ-21470- 50, 2006)
		0,11 M CH ₃ COOH				0,1 M NH ₂ OH·HCl 2 pH-n	H ₂ O ₂ Na- acetátban		H ₂ O ₂ –HNO ₃ vagy aqua regia	(Horváth, et al., 2013) (Heltai, et al., 2018)

5.2.2.1 MSZ 21470-50:2006 szabvány szerinti eljárás

Vizes frakció

Egy rázópalackba 5,00 g előkészített talajhoz 50,0 cm³ desztillált vizet adtam. 1 perc kézben történő rázás után 24 óráig szobahőmérsékleten hagytam. Ezután körforgó rázóban 2 órán keresztül rázattam. A szűrés MN 619 G 1/4 típusú szűrőpapíron történt.

Lakanen-Erviö frakció (Lakanen & Erviö, 1971)

Először elkészítettem az oldatot. 1000,0 cm³-es lombikba 29,25 g EDTE-t (etilén-diamin-tetraecetsav) és 175,0 cm³ tömény ammónium-hidroxidot tettem. Az oldódást követően desztillált vizet öntöttem hozzá. További 285,0 cm³ 96 %-os ecetsav hozzáadása után beállítottam az oldat pH értékét $4,65 \pm 0,03$ értékre 3 mol/dm³ koncentrációjú ecetsav oldat hozzáadásával. A kivonat készítésekor 5,00 g talajmintához 50,0 cm³ desztillált vízzel ötszörösére hígított oldatot adtam egy műanyag rázópalackba. Körforgó rázógépből 1 órán keresztül rázattam, majd MN 619 G 1/4 típusú szűrőpapíron szűrtem. Az első 10 cm³ szűrletet kiöntöttem, a maradékot használtam elemanalízisre.

Salétromsavas, hidrogén-peroxidos frakció

1-2 g talajt nyomásálló PTFE bélésű feltáráselemben mértem, majd hozzáadtam 5,0 cm³ tömény salétromsavat és 2,0 cm³ 30%-os hidrogén-peroxid oldatot. Az edényt szárítószekrénybe tettem 3 órára, 110 ± 2 °C hőmérsékletre. A kivonatot MN 619 G 1/4 típusú papíron szűrtem.

Királyvizes frakció

250 cm³ csiszolatos gömblombikba 3,00 g talajmintát tettem, melyet 1,0 cm³ desztillált vízzel megnedvesítettem. Kis részletekben 21,0 cm³ tömény sósavat, majd 7,0 cm³ tömény salétromsavat adtam hozzá. Szobahőmérsékleten 16 órára vegyifülkébe helyeztem. A MN 619 G 1/4 típusú papírral készített szűrletet 100 cm³ ürtartalmú lombikba öntöttem, melyet desztillált vízzel jelre töltöttem.

5.2.2.2 Módosított Tessier és tsai-féle szekvencia

Vizes frakció (Dold, 1999)

Szobahőmérsékleten 50,0 cm³ desztillált vízbe 1,00 g előkészített mintát tettem, majd 1 órán keresztül rázattam. MN 619 G 1/4 típusú szűrőpapírral szűrletet készítettem.

Kicserélhető elemtartalom (Tessier, et al., 1979)

Szobahőmérsékleten 1,00 g előkészített mintához 8,0 cm³ pH 7-es, 1 M koncentrációjú magnézium-klorid oldatot öntöttem, majd folyamatosan rázattam 2 órán keresztül. MN 619 G 1/4 típusú szűrőpapírral szűrletet készítettem.

Karbonátokhoz kötött elemtartalom (Tessier, et al., 1979)

Szobahőmérsékleten 1,00 g előkészített mintához 8,0 cm³ 1 M koncentrációjú nátrium-acetát oldatot öntöttem, majd ecetsav hozzáadásával pH 5-re beállítottam az oldat kémhatását. 2 órán keresztül folyamatosan rázattam. MN 619 G 1/4 típusú szűrőpapírral szűrletet készítettem.

Szerves anyagokhoz kötött elemtartalom (Tessier, et al., 1979)

Az 1,00 g előkészített mintához 3,0 cm³ 0,02 M salétromsav oldatot és 5,0 cm³ 30 %-os hidrogén-peroxid oldatot öntöttem, majd az oldat kémhatását salétromsavval pH 2-re állítottam. Az így elkészült oldatot 85±2°C-on tartottam 2 órán keresztül. Ezután hozzáadtam még 3,0 cm³ 30 %-os hidrogén-peroxid oldatot, úgy hogy a pH továbbra is 2 legyen (ha szükséges, salétromsavat kell még hozzáadni). További 3 óra 85±2°C-os hőn tartás következett, időszakos rázással. 20 % (V/V) salétromsav oldatban 3,2 M ammónium-acetát oldatot készítettem, ebből 5,0 cm³-t a kihűlt oldathoz adtam, majd az egészet 20,0 ml-re hígítottam és 30 percig folyamatosan rázattam. Az ammónium-acetát feladata, hogy megakadályozza, a már oldatba ment fémek visszakötődését az oxidált üledék felszínre. Az eljárás végén MN 619 G 1/4 típusú szűrőpapírral szűrletet készítettem.

Szulfidokban kötött elemtartalom (Hall, et al., 1996)

Az 1,00 g előkészített mintához hozzáadtam 0,750 g kálium-klorátot és 5,0 cm³ tömény sósavat. Lezártam az edényt, összeráztam, hozzáadtam még 10,0 cm³ sósavat és tovább rázattam. 30 perc után 15,0 cm³ desztillált vizet adtam hozzá, 10 percig ráztam, majd dekantáltam. A maradékra 10,0 cm³ 4 M salétromsavat öntöttem, összeráztam, majd 90 °C-os vízfürdőbe tettem 20 percre. Dekantáltam és ráöntöttem az előbb dekantált KClO₃/HCl oldatra. A maradékra 5,0 cm³ desztillált vizet öntöttem, dekantáltam és az előbb készített mixtúrára öntöttem. Ezt a lépést még kétszer megismételtem és az így kapott oldatot 50 cm³-re hígítottam.

5.2.3 Elemzés

A szekvenciális kioldási vizsgálatok során eredményül kapott oldatok elemtartalmát egy UniCam 929 AA spektrofotométerrel mértem. A rezet a 324,75 nm, a cinket a 213,86 nm, az ólmot a 217,00 nm, a vasat a 248,33 nm, a mangánt a 279,48 nm hullámhosszúságú elemzési vonalakon mértem levegő-acetilén típusú lángban. A mérések során háttérkorrekciót nem használtam, mert úgy gondoltam, hogy a mintavétel hibája jelentősen nagyobb annál a hibánál, amit a háttérkorrekció elhagyásával okozok.

5.3 Eredmények

A rudabányai meddőhányó mintákban a réz, cink, ólom, vas és mangán nehézfémek frakciónkénti megoszlását vizsgáltam. A célom az volt, hogy információt nyerjek a könnyen mobilizálódni képes nehézfém-tartalomról és azok részarányáról a többi frakcióhoz viszonyítva. Az MSZ 21470-50:2006 szabvány (továbbiakban MSZ sor) szerinti kioldási sort csak a 13-as és 15-ös számú meddőhányó minták esetében alkalmaztam, mert bebizonyosodott, hogy a Tessier és tsai-féle kioldási sor (továbbiakban Tessier sor) jobb felbontást ad. A „Kicsérélhető” frakció sok információt hordoz, míg a Lakanen-Erviö oldat ezt a frakciót elfedi és összemosza azt a „karbonát kötött” nehézfém-tartalommal. Összevetve a két szekvenciális kioldás lépcsőit, kitűnik, hogy egyes szekvenciák megfeleltethetők egymásnak. Ebből a szempontból a „Lakanen-Erviö oldat” és a „Karbonát kötött”, a „ $H_2O_2 + HNO_3$ ” és a „Szerves anyagokhoz kötött”, valamint a „Királyvíz” és „Szulfidokban kötött” elemtartalmak közel azonosnak tekinthetők (5-1. ábra - 5-6. ábra).

Az eredmények értékeléséhez a 6/2009. (IV. 14.) KvVM–EüM–FVM együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről című rendeletben foglalt földtani közegre vonatkozó szennyezettségi határértékeket vettem alapul. Ezzel nem az volt a célom, hogy nehézfém szennyezéseket állapítsak meg a területen, csak egy vonatkoztatási rendszerbe akartam helyezni az eredményeket.

A „Vízoldható” frakció a 13-as meddőhányó esetében kimutatási határ alatti koncentrációban tartalmazta a vizsgált fémeket (5-1. ábra, 5-3. ábra, 5-5. ábra). A 15-ös meddőhányó MSZ sorából technikai okok miatt hiányzik a „Vízoldható” frakció, ugyanakkor a Tessier sor „Vízoldható” frakciójában látható, hogy az ólom és a cink magas koncentrációban van jelen az 1. és a 2. mintavételi pontokban (5-4. ábra, 5-6. ábra).

„Kicsérélhető” elemtartalmat csak a Tessier sorban figyelhetünk meg. Ez a frakció minden mérési pontban megtalálható (5-1. ábra - 5-6. ábra), néhány helyen igen magas koncentrációban tartalmazza a nehézfémeket.

A „Karbonát kötött” és a „Lakanen-Erviö” nehézfém-tartalom minden mérési pontban magas. Ez a jelenség a terület geológiai adottságaira vezethető vissza, amit a földtani résznél már ismerttettem.

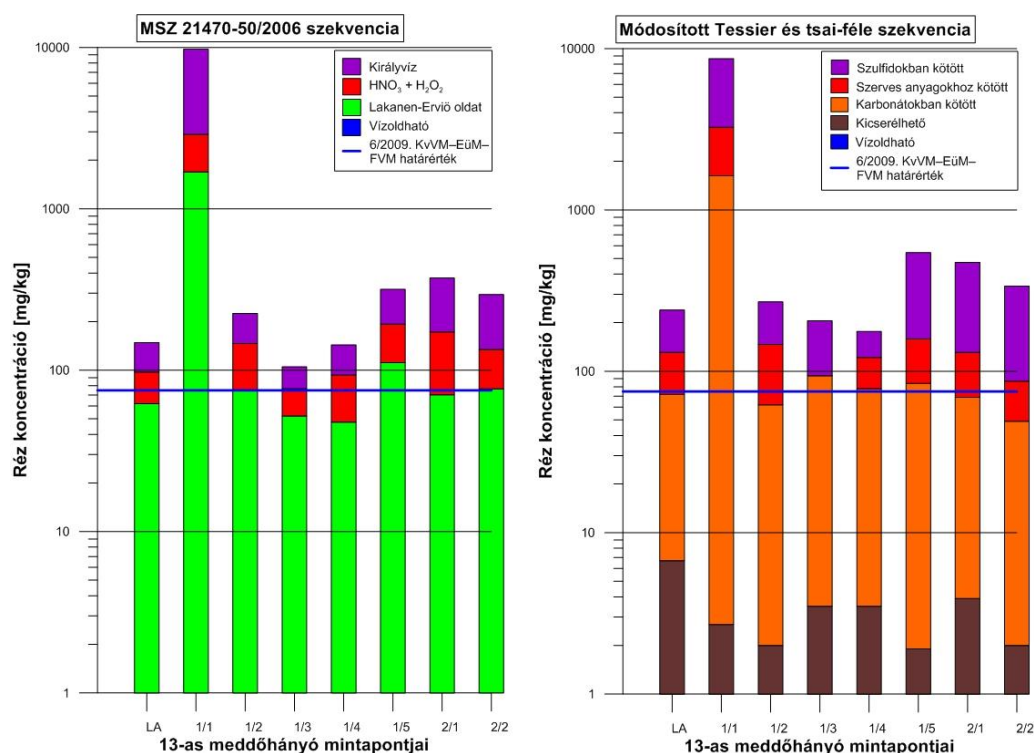
A „Szerves anyagokhoz kötött” és „Salétromsavas, hidrogén-peroxidos” frakció is magas koncentrációban tartalmazza a nehézfémeket minden mérési pontban. Ebben a szekvenciában elképzelhetőnek tartom, hogy a salétromsav oldott néhány szulfid ásványt is.

A „Szulfidokban kötött” és a „Királyvízben oldható” nehézfém-tartalom szintén magas. Általánosságban elmondható, hogy ennek a frakciónak és a „Szerves anyagokhoz kötött” frakciónak a nehézfém tartalma minden meddőhányó, összes mintapontjában magasabb a vonatkoztatási, határértékként választott koncentrációnál.

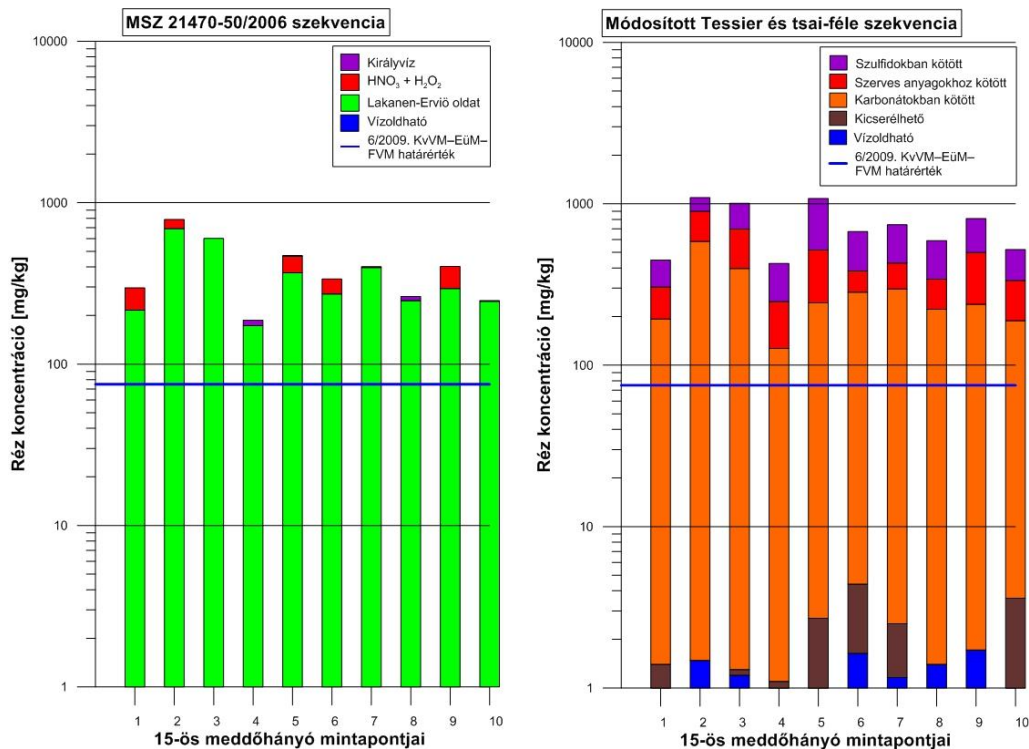
A 13-as meddőhányó 1/1-es pontjában a réz (5-1. ábra), a 15-ös meddőhányó 1-es és 2-es pontjában a cink és az ólom található kiugróan magas koncentrációban minden frakcióban (5-4. ábra, 5-6. ábra). Ezek esetében valószínűleg egy érc-test mállott maradékát sikerült mintázni. Erre utal, hogy nemcsak a „Szulfidokban kötött” frakcióban találtam magas koncentrációban ezeket a nehézfémeket, hanem az alatta lévő frakciókban is.

A 24-es és 27-es meddőhányók a Rudabányai-tóhoz való közelségük miatt érdemelnek nagyobb figyelmet. „Vízoldható” nehézfém tartalma csak a 24-es hányónak van, az is csupán a cink esetében (5-7. ábra), a többi nehézfém kimutatási határ alatti koncentrációban van. „Kicserélhető” nehézfém tartalma viszont már mindkét meddőhányónak van, szinte minden vizsgált fém esetén (5-7. ábra, 5-8. ábra). Egyedül a 27-es meddőhányóban nem található, vagy szintén kimutatási határ alatti a „Kicserélhető” cink tartalom (5-7. ábra). A „Karbonát kötött”, a „Szerves anyagokhoz kötött” és a „Szulfidokhoz kötött” elemtartalmak a vonatkoztatási határérték felett vannak és többnyire már a „Karbonát kötött” frakcióban lévő anyagmennyiség is meghaladja azt (5-7. ábra). A meddőhányók vas és mangán tartalmát (5-8. ábra) csupán a Rudabányai-tóban mért magas koncentrációk miatt határozta meg, ezekre nem vonatkoznak szennyezettségi határértékek. Látható, hogy a teljes nehézfém-tartalom zöme inkább a „Szerves anyagokhoz kötött” és a „Szulfidokban kötött” frakciókban dúsul (5-8. ábra), viszont kisebb mennyiségben a „Kicserélhető” frakcióban is megtalálhatók.

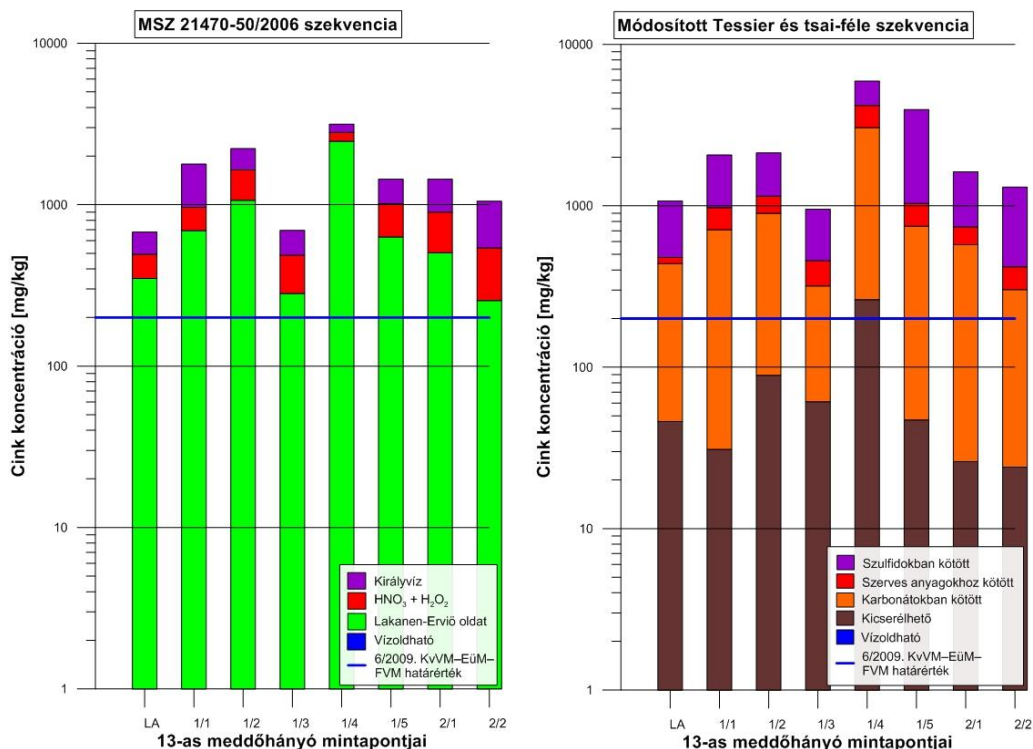
A mérési eredményeket a 3., 4., 5. melléklet tartalmazza.



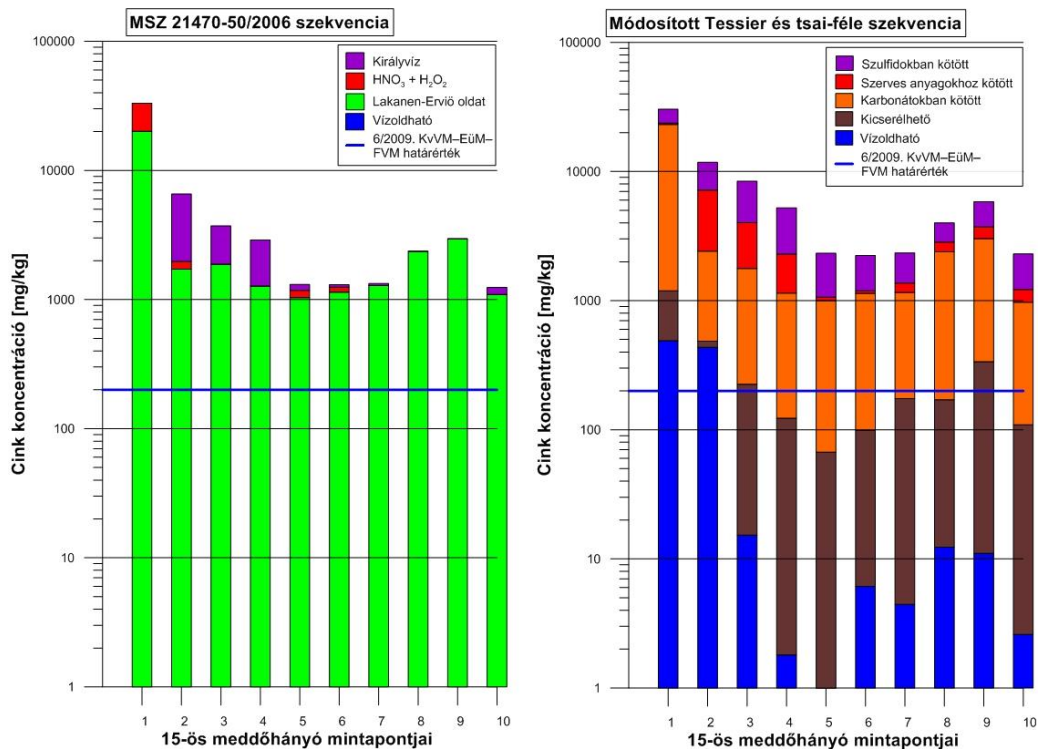
5-1. ábra A 13-as meddőhányó minták réz tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén



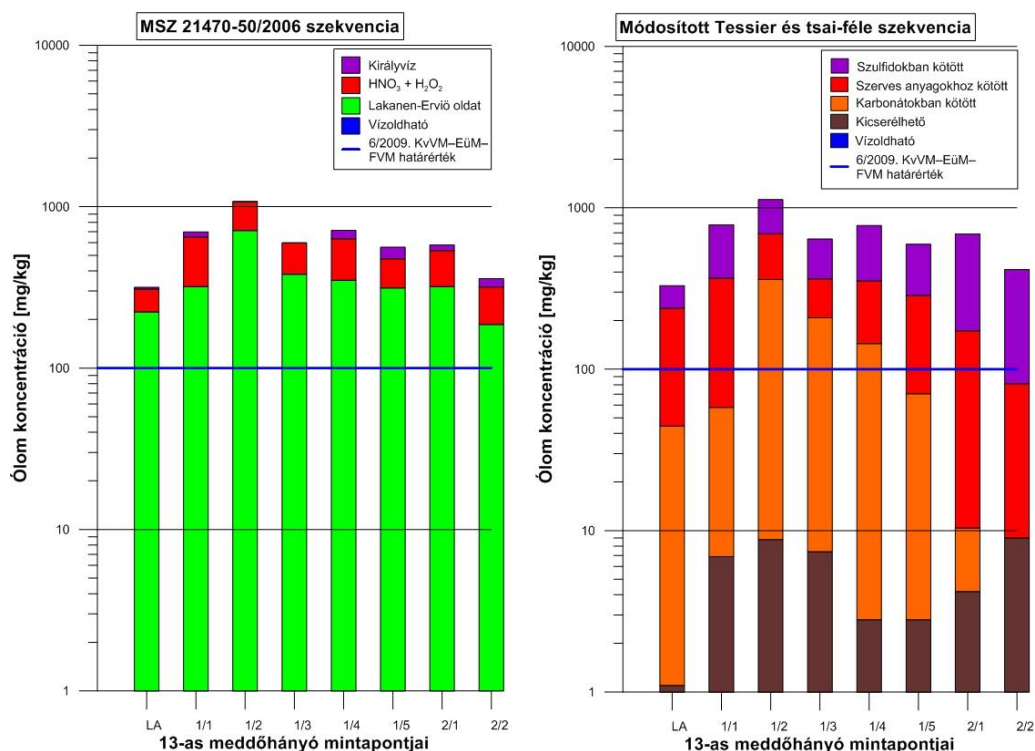
5-2. ábra A 15-ös meddőhányó minták réz tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén



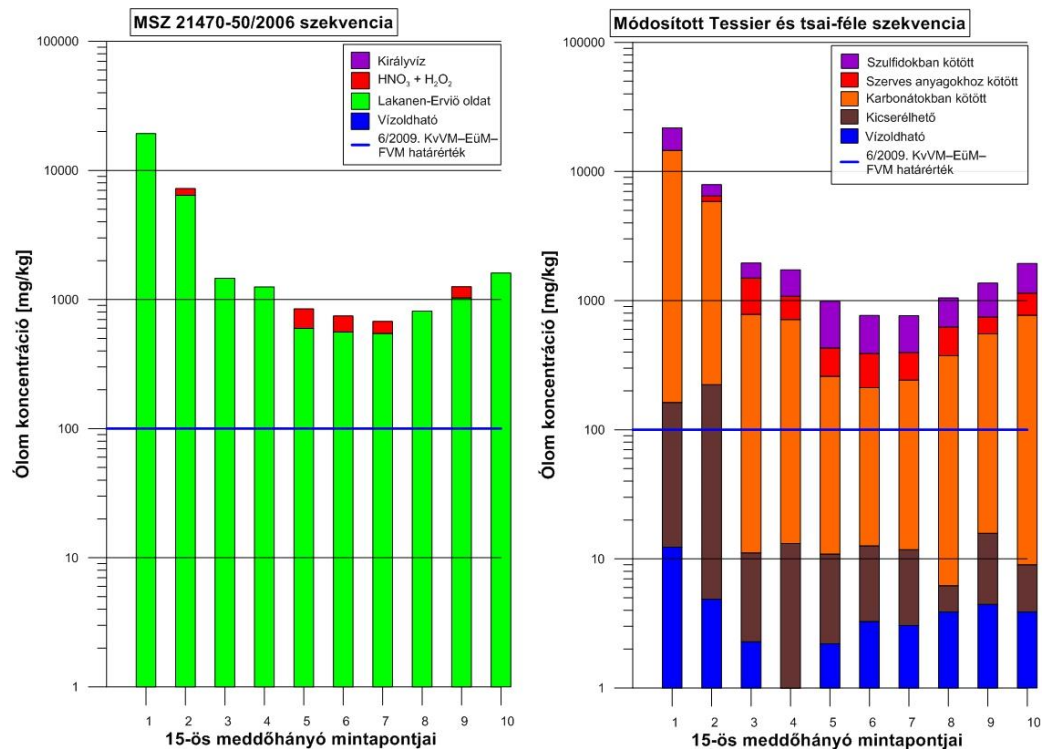
5-3. ábra A 13-as meddőhányó minták cink tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén



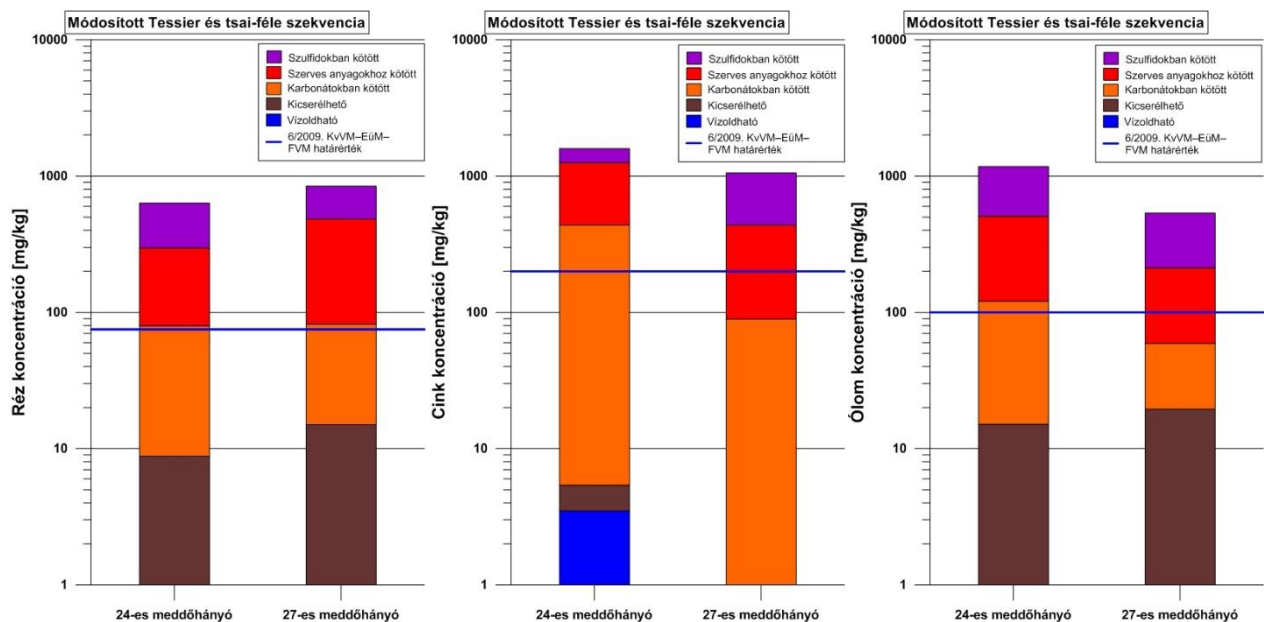
5-4. ábra A 15-ös meddőhányó minták cink tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén



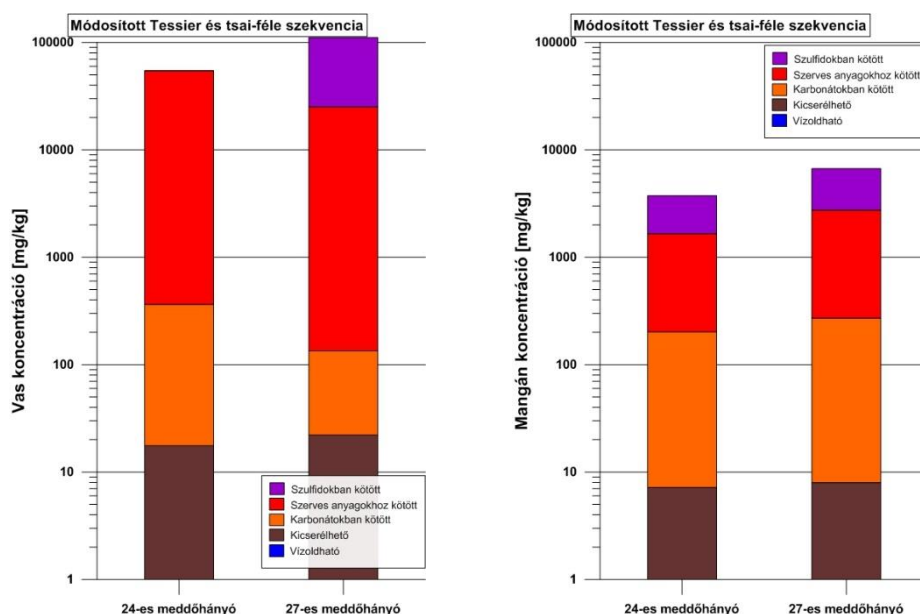
5-5. ábra A 13-as meddőhányó minták ólom tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén



5-6. ábra A 15-ös meddőhányó minták ólom tartalmának frakciók közötti megoszlása az alkalmazott kioldási sorok esetén



5-7. ábra A 24-es és 27-es meddőhányó minták réz, cink és ólom tartalmának frakciók közötti megoszlása a módosított Tessier és tsai-féle kioldási sor esetén



5-8. ábra A 24-es és 27-es meddőhányó minták vas és mangán tartalmának frakciók közötti megoszlása a módosított Tessier és tsai-féle kioldási sor esetén

5.4 Következtetések

Lakanen és Erviö (Lakanen & Erviö, 1971) az általuk készített extraháló oldattal egy talajmintában a növények számára felvehető elemtartalmat határozták meg. Ez a frakció, mint azt már láttuk, körülbelül megegyezik a „Karbonát kötött” frakció elemtartalmával. Az irodalom feldolgozása során viszont azt találtam, hogy a „Vízoldható” és a „Kicserélhető” elemtartalom az, amivel biztosan számolni kell, mint biológiailag elérhető és mobil elemtartalom (Kersten, 2002) (Schintu, et al., 2016) (Fernández-Ondoño, et al., 2017), ugyanis a „Karbonát kötött” elemtartalom elérhetősége attól is függ, milyen kémiai és fizikai adottságokkal bír a talaj (Kersten, 2002). Különösen igaz ez Rudabánya esetében, ahol sok a karbonátos kőzet. A szulfidok, melyek jelenlétét a kioldási vizsgálatokban is igazoltam, a felszínre jutva oxidálódnak, elbomlanak. Ehhez a folyamathoz kapcsolódik az AMD jelensége is, ami más bányákban komoly problémákat okoz. A rudabányai bányaterületen viszont a karbonátos kőzetek pufferozzák a szulfidok bomlásából keletkező savat és karbonát ásványokként megkötik a nehézfémeket. Jelen környezetben tehát nehezen elképzelhető olyan fizikai, kémiai behatás a meddőhányó anyagon, amely a „Kicserélhető” elemtartalomtól erősebben kötött nehézfém-tartalmat mobilizálná a meddőhányókból.

A szekvenciális kioldásokkal bebizonyítottam, hogy van könnyen mobilizálható elemtartalma a rudabányai meddőhányóknak, melyek a „Vízoldható” és a „Kicserélhető” frakciókban találhatók meg. A mobilitásuk tehát adott, így meg van a lehetőség, hogy a meddőhányókból kimosódjanak és a felszíni, felszín alatti víztestekbe jussanak.

6 KIOLDÁSI OSZLOPKÍSÉRLETEK

6.1 Irodalmi áttekintés

A környezetvédelmi szabályozásban számos kilúgzási teszt, módszer ismert, úgymint a „batch” teszt, az oszlop teszt (**6. melléklet**) és a szekvenciális kioldás. Mindegyik módszernek az a célja, hogy meghatározza, mekkora koncentrációban lesz jelen a kémiai elem, molekula a talajvízben, miután adott időtartamig érintkezésben áll a szennyezett talajjal (Naka, et al., 2016). A szekvenciális kioldásokat az 5.1. fejezetben már részletesen tárgyaltam. A „batch” tesztekben egy „adag” (a „batch” jelentése) talaj-, iszapmintát adnak ismert térfogatú oldathoz és mérik az oldatból a mintán megkötődő anyag mennyiségét, így kapva információt a minta adszorpció tulajdonságáról (Seo, et al., 2008). Ezzel a módszerrel az a probléma, hogy egy [oldat]:[szilárd anyag] arányhoz egy eredmény tartozik, ami nem tükrözi a valós környezeti feltételeket (Naka, et al., 2016). Ezek a tesztek a termodinamikai egyensúly vizsgálatára vannak tervezve és nem veszik figyelembe a kémiai elemek, molekulák és a talaj között lejátszódó reakciók kinetikáját (Plassard, et al., 2000).

Az oszlopkísérletek ehhez képest már közelebb állnak a valósághoz (Naka, et al., 2016) (Plassard, et al., 2000). Jobban lehet velük modellezni, hogy hosszú távon hogyan ereszti a talaj a kémiai elemeket, vegyületeket a talajoldatba. További előnye még, hogy megvizsgálható a magas kezdeti koncentrációjú oldat viselkedése is a talajmintában (Naka, et al., 2016). Hátrányai a „batch” tesztekkel szemben, hogy időigényesebb és költségesebb.

Az oszlopkísérletek célja a transzportmodellek értékelése (Klein, et al., 1997) (Tóth, et al., 2014a) (Tóth, et al., 2014b), a szennyezőanyagok lebomlásának, mobilitásának (Hrapovic, et al., 2005) (Tóth, et al., 2015) és az evapotranspirációnak (Liu, et al., 2002) a vizsgálata. Ezekhez a kísérletekhez – akár laborban, akár terepen végzik – a vizsgálandó talajt egy merev, vízzáró anyagból készült csőbe helyezik (Lewis & Sjöstrom, 2010). Vízrel való telítettség szempontjából megkülönböztetünk telített és telítetlen oszlopkísérleteket, előbbi a vízádóban, míg utóbbi a vadózus, vagy telítetlen zónában lejátszódó folyamatok vizsgálatára alkalmas. További két típust tudunk megkülönböztetni az oszlopban lévő talajminta szerkezete szerint, melynek alapján épített és monolitikus oszlopkísérletekről beszélhetünk. Előbbit ásott, bolygatott talajmintából építik fel, míg az utóbbi esetében bolygatatlan mintát próbálnak venni, hogy megőrizték a talaj eredeti állapotát. Az épített talajoszlopok könnyen újra előállíthatók, viszont kevésbé tükrözik a valóságot, míg a monolitikus talajoszlopok jól tükrözik a valóságot, de nehezen vagy egyáltalán nem állíthatók elő újra (Lewis & Sjöstrom, 2010). Bármelyik megoldás választható a kísérletek elvégzésére, viszont azzal számolni kell, hogy jelentős különbség van egy épített és egy monolitikus talajoszlopban végzett, azonos kísérlet végeredményei között (Camabreco, et al., 1996).

Épített talajoszlop kísérleteknél az a cél, hogy homogén, a terepen jellemző térfogatsűrűségű talajoszlopot készítsenek, lehetőleg úgy, hogy ne alakuljon ki rétegzettség az oszlopon belül és ne képződjenek preferált áramlási csatornák, ahol gyorsabban tud áramolni a kezelő oldat (Lewis & Sjöstrom, 2010). A talaj beépítése száraz (Seol & Lee, 2001) (Hrapovic, et al., 2005) és nedves (Sentenac & Lynch, 2001) módon történhet. Száraz beépítés során, meghatározott mennyiségű talaj „egységeket” tömörítenek össze, míg nedves beépítés esetén vagy iszapot készítenek a

talajból és azt töltik a tesztsőbe, vagy vizet öntenek a tesztsőbe és utána töltik be a száraz talajanyagot. A nedves beépítés nem járható út, ha a talaj vízzeloldható kémiai komponenseinek vizsgálatát szeretnénk elvégezni az oszloppal (Lewis & Sjöstrom, 2010).

A monolit talajoszlopok a természetes talajállapot vizsgálatát teszik lehetővé. A talaj szerkezete és rétegzettsége ép. Előnye, hogy tanulmányozhatók a természetesen kialakult makropórusok, vagyis a természetes preferált áramlási csatornák (Lewis & Sjöstrom, 2010). Ugyanakkor ez a módszer bizonytalanságot is hordoz magában, mert nem biztos, hogy sikerül úgy venni a monolitot, hogy ezek a makropórusok benne is legyenek a talajoszlopban (Akhtar, et al., 2003).

Telítetlen oszlopkísérletek (Plassard, et al., 2000) (Martínez-Hernandez, et al., 2017) (Zemann, et al., 2016) (Masipan, et al., 2016) esetén a legnagyobb problémát az jelenti, ha a talajoldat szivárgása a nem természetes áramlási csatornában történik. Ezek a csatornák véletlenül is kialakulhatnak az épített és a monolitikus talajoszlopok összeállítása során, melyeket viszont igyekezni kell elkerülni, mert térbeli heterogenitást okoznak az oldat, így az oldott anyag transzportjában, ami jelentősen befolyásolja a kísérlet végeredményét (Lewis & Sjöstrom, 2010). Ennek egyik tipikus példája az oldalfal melletti elfolyás, melynek kezelésére számos megoldást találtak már ki, például terelőgyűrűk elhelyezését az oszlop belső falán (Corwin, 2000), vagy latex membrán elhelyezését az oszlop fala és a talaj közé (Charbeneau, 2000).

A telített oszlopkísérletek (Hay, et al., 2016) (Seo, et al., 2008) (Chotpantarat, et al., 2011) (Colombani, et al., 2015) (Masipan, et al., 2016) kivitelezése egyszerűbb az előző esethöz. Az oszlopok feltöltése alulról felfelé történik, hogy az így feláramló víz kiszorítsa a levegőt a talaj pórusaiból. Így érhető el biztosan, hogy a rendszer kétfázisú legyen (Lewis & Sjöstrom, 2010). Jelentős különbség a telített és a telítetlen oszlopok között, hogy telítettnél biztos, hogy az oszlop adott keresztmetszetét tekintve a pórusok maradéktalanul vízzel lesznek kitöltve, míg telítetlen esetében lesznek pórusok, amiket víz és lesznek, amiket levegő tölt ki.

A talajt magába foglaló oszlop anyaga sokféle lehet. Mindig azt kell szem előtt tartani, hogy az oszlop anyaga ne befolyásolja a kísérlet végeredményét. Ezen a téren is számos lehetőség áll a kutató rendelkezésére. Végezhetjük a kísérleteket rozsdamentes acél csőben (Branham, et al., 1985), üvegcsőben (Seol & Lee, 2001), plexiüveg csőben (Rockhold, et al., 2005) (Tóth, et al., 2014c) vagy PVC csőben (Guber, et al., 2005) (Tóth, et al., 2015) stb.. Természetesen a nyomelemek vizsgálata során a szennyeződés megelőzésére célszerű a rozsdamentes acél és kerámia anyagú csöveket elkerülni (Lewis & Sjöstrom, 2010).

Lewis és Sjöstrom (2010) ajánlása, hogy a transzportvizsgálatok előtt célszerű meghatározni egy nem reaktív nyomjelző áttörési görbét az összeállított oszlopban, így ellenőrizve, hogy az oszlop jól működik. Ha ugyanis nem a szokásos eloszlást mutatja az áttörési görbe, például külön álló csúcsok figyelhetők meg rajta, akkor újra kell építeni az oszlopot. Jól működik az oszlop, ha a hosszának vagy a szivárgási sebességnek a fokozásával növekvő diszperziót tapasztalunk.

6.2 Anyag és módszer

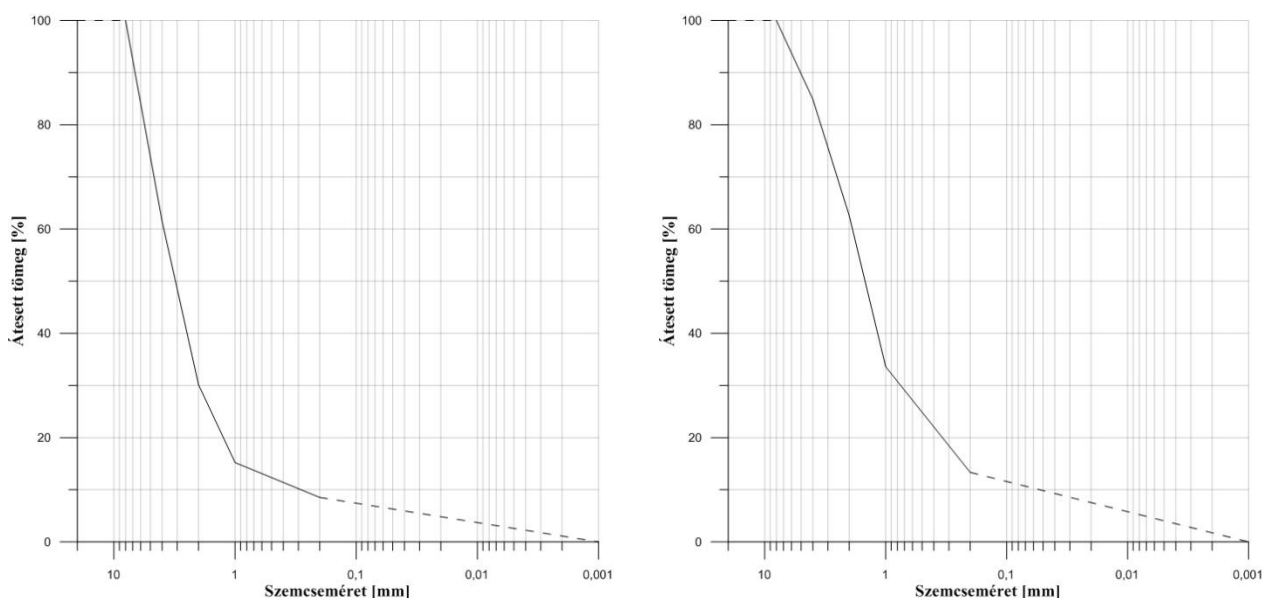
6.2.1 Meddőhányó anyag előkészítése beépítésre

Az előző 5.2.1. fejezetben leírt módon a talajmintavétel az MSZ 21470-1:1998 szabvány szerint történt a 24-es (2. melléklet) és 27-es számú meddőhányókból. Külön-külön 10 kg meddőminta vételére került sor. A laboratóriumba szállított minta előkészítése az MSZ 21470-2:81 szabvány

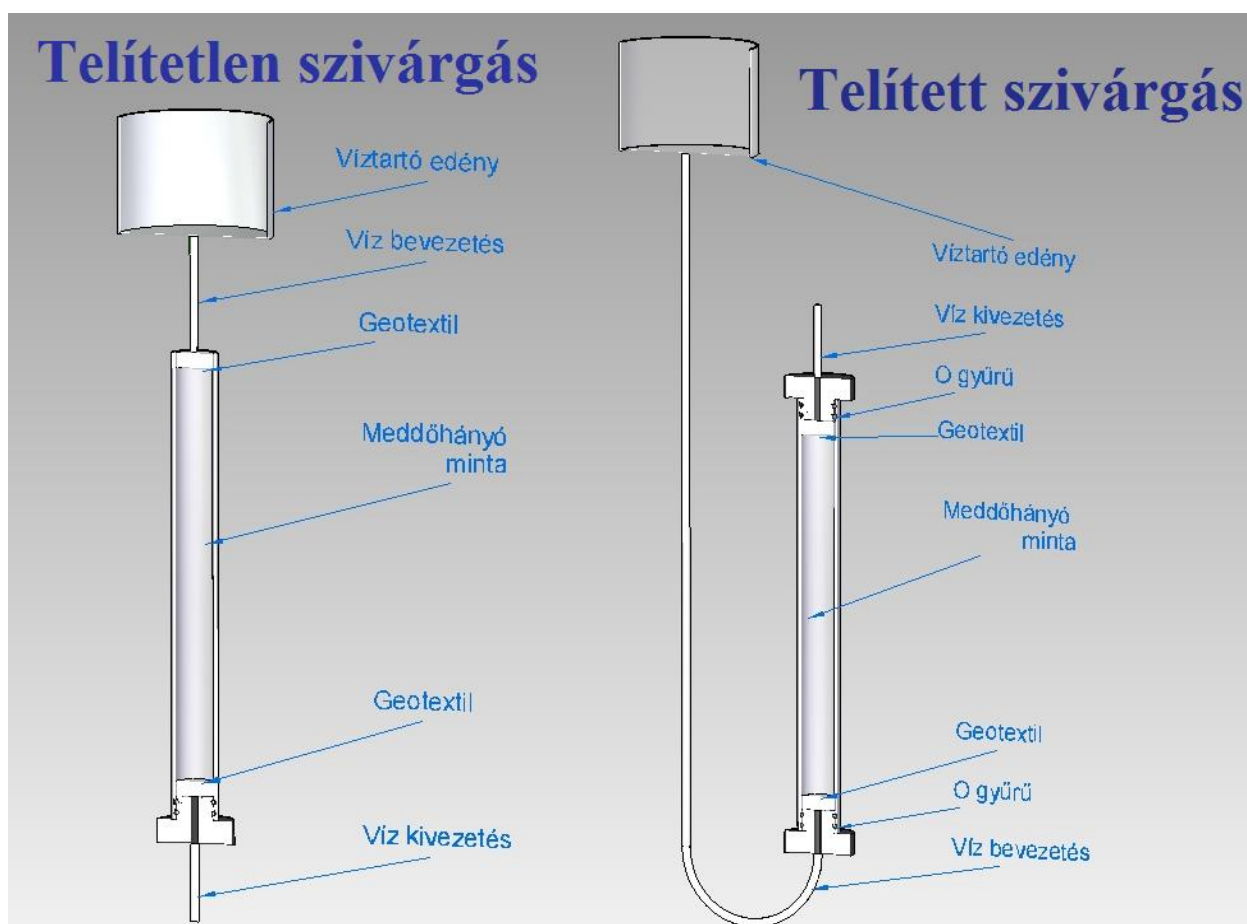
alapján történt. A 10 kg légszáraz mintát ezután szitasoron az alábbi szemcseméret kategóriákra osztályoztam: 8-4 mm, 4-2 mm, 2-1 mm, 1-0,2 mm és <0,2 mm. A 8 mm-től nagyobb átmérőjű szemcséket kihagytam a beépítés során, mert Plassard (Plassard, et al., 2000) szerint a reaktív meddő részecskék egyébként is a <0,2 mm kisebb méretosztályban találhatók. Tehát a 8 mm-től nagyobb szemcsék elhagyása nem befolyásolja az oszlopkísérlet végeredményét. A fentebb leírt méretosztályok tömegét megmértem (**6-1. táblázat**), ami alapján az oszlopba beépítendő mintaegységeket úgy állítottam össze, hogy az egyes osztályok tömegaránya megegyezzen a 10 kg mintában mért aránnyal. A beépített mintaegységek 610 g-osak voltak. A meddőhányók szemeloszlási görbéi a **6-1. ábra** láthatók. A görbéken az abszcissza tengely osztása nem lineáris és jobbról balra haladva növekszik.

6-1. táblázat A szemcseméret frakciók tömege a 27-es és 24-es meddőhányókban

27-es meddőhányó		24-es meddőhányó	
Frakciók [mm]	Tömeg [g]	Frakciók [mm]	Tömeg [g]
8-4	234,7	8-4	92,2
4-2	191,4	4-2	136,2
2-1	91,0	2-1	176,8
1-0,2	40,8	1-0,2	123,5
<0,2	52,0	<0,2	81,3



6-1. ábra A 24-es(bal) és 27-es(jobb) meddőhányó szemeloszlási görbéje



6-2. ábra Az oszlopok összeállítása (Ling, 2014)

6.2.2 Talaj oszlopok összeállítása

Az oszlopkísérletekhez 3 cm átmérőjű kemény PVC csöveket használtam, melyek hossza 66 cm volt. Az oszlopok végén dupla gumigyűrűvel ellátott, PVC-ből esztergált dugó biztosította a szivárgásmentes lezárást (6-2. ábra). A meddőanyag beépítése szárazon történt, mivel a cél a vízzel mobilizálható elemtartalom meghatározása volt, így a nedves beépítés szóba sem jöhetett. A 6-1. táblázatban írt frakciónkénti mennyiségeket egy tálba összemértem, homogenizáltam, majd 5 cm-es lépcsőkben, gyenge tömörítéssel beépítettem a csövekbe. A meddőmintát alulról és felülről is geotextília korongok fogták közre, hogy a belépő oldalon egyenletesen oszlassák a minta alapjára a desztillált vizet és a kilépő oldalon megakadályozzák a finomszemcsék kimosódását. Mind a telítetlen, mind a telített oszlopkísérletet 3-3 ismétlésben végeztem el. A desztillált víz bejuttatása a telítetlen szivárgás vizsgálat során az oszlopok felett 30 cm-re elhelyezett műanyag edényekből történt. Ezekben az oszlopokban a víz csak gravitációsan tudott lefelé haladni, így a folyadék szivárgása a maga természetes ütemében történt. Az egy dm^3 átfolyt oldat keresztül szivárgásához szükséges időt feljegyeztem, így a telített oszlopkísérletekben, melyek jobban szabályozhatók (szorítókkal, csapokkal), úgy állítottam be a desztillált víz szivárgásának sebességét, hogy a tartózkodási idő azonos legyen a két kísérletben.

6.2.3 Elemzés

A makro- és nyomelemek mennyiségét egy UniCam 929 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztam meg.

A karbonát és hidrogén-karbonát mennyiségét az *MSZ 448/11-86-os szabvány* alapján fenolftalein és metilnarancs indikátorokat alkalmazva, 0,1 mólos sósav oldattal titrálva határoztam meg. A kloridion mennyiségét az *MSZ 448/15-82 szabvány* alapján 100 g/l kálium-dikromát indikátort alkalmazva, ezüst-nitrát mérőoldattal mértem meg. A minta szulfátion tartalmának meghatározására egy HACH DR2000 spektrométert használtam, ami bárium-klorid reagens hozzáadásából képződött bárium-szulfát csapadékból határozza meg a szulfát mennyiségét.

6.2.4 Adatértékelés (Varianciaanalízis)

A kémiai elemzés során kapott eredményeket varianciaanalízissel értékeltem. A statisztika tárgykörébe tartozó varianciaanalízis során több populáció átlagát hasonlítjuk össze. A nullhipotézis eldöntéséhez a szórásnégyzeteket használjuk, ebből adódik a módszer elnevezése (Scheffé, 1967). Azoknál a vizsgálatoknál használhatjuk, ahol legalább egy, mesterségesen előidézett változó (kezelés) és a véletlen befolyásolja a valószínűségi változó értékét. Nullhipotézisről beszélünk, ha a minták átlagai azonosak, tehát a kezelések vagy csoportok között nincs különbség. Viszont ha a minták átlagai nem egyenlők, akkor a kezelések vagy csoportok különböznek egymástól, ezt alternatív hipotézisnek nevezzük (Rutherford, 2011). A elemzés végén arra kapunk választ, hogy a nullhipotézis vagy az alternatív hipotézis érvényesül.

Egytényezős kísérletek során k számú független kezelésünk van és minden kezelésben r számú mérés vagy megfigyelés található.

A szisztematikus különbséget a sokaságok várható értékei tartalmazzák, míg a véletlen hatások a hibatagnak felelnek meg. A nullhipotézis alapján azt feltételezzük, hogy ezek azonosak. A modellegyenlet (Baráth, et al., 1996):

$$X_{ij} = \mu + \alpha_i + e_{ij} \quad (6-1)$$

ahol:

X_{ij} az i -edik minta j -edik mintaeleme

μ a sokaságok közös várható értékei

α_i az i -edik sokaság várható értékének és a μ különbsége

e_{ij} véletlen hatás.

A kapott eredményeket Fischer nyomán az ún. ANOVA táblázatba (**6-2. táblázat**) rendezzük (Závoti, 2010). A kérdés, amire a választ keressük, hogy a kezelések okozta variancia nagyobb-e a véletlen hatás okozta hibavarianciánál. Ezt F-próba segítségével határozzuk meg.

Az F próbánál mindig a kezelés okozta variancia áll a számlálóban, mert azt vizsgáljuk, hogy ez nagyobb-e a véletlen okozta hibavarianciánál (Baráth, et al., 1996):

$$F = \frac{MS_B}{MS_W} \quad (6-2)$$

6-2. táblázat ANOVA táblázat

Tényező	Szabadsági fok (DF)	Négyzetösszeg (SS)	Korrigált szórásnégyzet (MS)	F
Kezelés hatása	k-1	SS _B	MS _B	MS _B /MS _W
Véletlen hatás	k·r-k	SS _W	MS _W	
Összes	k·r-1	SS _T		

Ha szignifikáns különbség mutatható ki, tehát az alternatív hipotézis érvényesül, tovább kereshetjük, melyik sokaság átlaga tér el jelentősen melyiktől. Ennek eszköze a szignifikáns differencia számítása, amely a legnagyobb, véletlenszerűen jelentkező különbség értéke. Ezt az alábbi képlet segítségével határozzuk meg (Baráth, et al., 1996):

$$SzDP\% = t_{\alpha/2(n-k)} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot MS_W}{r}} \quad (6-3)$$

ahol,

$t_{\alpha/2(n-k)}$ a Student féle t-táblázatban az $\alpha/2$ szignifikancia szintre vonatkozó n-k

MS_W a hibavariancia a variancia táblázatból

r a mintánkénti elemszám

$P\%$ a tévedés valószínűsége.

6.3 Eredmények

A telített és a telítetlen szivárgás során mobilizálódó elemtartalmat csak a 27-es meddőhányó esetében sikerült megvizsgálni, mert a 24-es meddőhányó anyagából készített oszlopokban telítetlen szivárgás esetén nem tudott keresztül szivárogni a desztillált víz. Ennek oka a két meddőminta szemeloszlási görbéjében keresendő (**6-1. ábra**), ahol látható, hogy a 24-es meddőhányóban mind az 1-0,2 mm, mind a <0,2 mm frakciók aránya nagyobb. Ismert, hogy egy kőzet hidrogeológiai karakterisztikáját a legkisebb méretű szemcsefrakció határozza meg. Telítetlen szivárgás esetén az okozza a problémát, hogy a kapilláris erők miatt negatív a nyomás a vadózus zónában (Lewis & Sjöstrom, 2010), ezért nehezen szivárog a víz és a teljes telítettséghez közelítve kezd gyorsabban áramlani. Ezért szoktak vákuumot alkalmazni a pórus víz kivonására a telítetlen oszlopkísérletek során. Ennek ellenére a 27-es meddőhányó anyagon tökéletesen keresztül szivárgott a desztillált víz, a szétbontás után még ellenőriztem is, hogy az oszlop teljes magasságában át volt ázva a minta, nem voltak benne szárazulatok, ami az oldal fal melletti elfolyásra engedett volna következtetni. Az összegyűjtött 1-1 dm³ mintában ezután meghatároztam a Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Zn, Cu és a HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ elemek, ionok koncentrációját. Az eredmények megtekinthetők a **7. mellékletben**. A kapott eredményeket varianciaanalízissel megvizsgáltam, hogy mely elemek és ionok koncentrációjában van szignifikáns eltérés a két „kezelés” között. Ennek összefoglalására készítettem a **6-3. táblázatot**. Ez alapján kitűnik, hogy szignifikáns különbség tapasztalható a telített és telítetlen szivárgás során oldódó anyagmennyiségek között a kalcium, a magnézium, a mangán, a cink és a szulfát esetében. A felsorolt elemek, ionok koncentrációja magasabb volt telítetlen szivárgás során, mint telített szivárgás esetén. A legtöbb esetben 1 %-os hibavalószínűséggel mondhatjuk, hogy nem a véletlen

okozza a különbséget, ugyanakkor a gyakorlatban már az 5 %-os hibavalószínűség is elfogadott. A hidrogén-karbonát koncentrációjában is tapasztalható eltérés (**7. melléklet**), de mivel telítetlen esetben az első ismételts eredménye nagyon kilógott a sorból, így olyan mértékben torzította a szórást, hogy az elemzés helyben hagyta a nullhipotézist.

6.4 Következtetések

A két oszlopkísérlet közötti alapvető különbség a vízzel való telítettség, ennek következtében az oxigénnel való ellátottság. A különbség, ami az oldott anyagmennyiségekben tapasztalható valószínűleg az eltérő redox feltételekhez kapcsolódik. Példaként hozom fel Hay és tsai munkáját (Hay, et al., 2016), amiben a szelén és szulfát koncentrációjának változását vizsgálták telített és telítetlen oszlopkísérletekben. Azt tapasztalták, hogy a telített oszlopokban mind a szelén, mind a szulfát koncentrációja lecsökken a redukтивabb környezet miatt. Én a kísérleteimben ugyanezt tapasztaltam, a cink és a mangán, valamint a szulfát oldott mennyisége telítetlen szivárgás esetén magasabb, mint a redukтивabb telített szivárgás során. A szulfát egy része mindenképp a másodlagos szulfát ásványok oldódására enged következtetni (Dold, 1999), viszont a telítetlen körülmények esetén tapasztalt magasabb koncentráció adódhat a szulfidok oxidációjából is, ami ebben az esetben sokkal intenzívebb, mert a pórusokban lévő levegőből folyamatos utánpótlása van az oxigénnek (Hay, et al., 2016). Hangsúlyoznám, hogy ez feltételezés, a tapasztalatok és az összegyűjtött információk alapján mindenképp szükség van egy újabb vizsgálatra, hogy egyértelműen megállapítható legyen, hogy valóban a szulfidok oxidációja okozza-e a szulfát esetében mért különbséget. A másik differencia, amit statisztikailag nem sikerült bizonyítani, így nem lehet rá következtetéseket alapozni, az oldott szén-dioxid tartalom eltérése. Viszont az ismeretes, hogy a légköri levegőhöz viszonyítva a talajban nagyobb a szén-dioxid parciális nyomása a talajélet intenzív működése és a gyenge átlegegőzés miatt. Ebből adódóan több szén-dioxid tud oldódni, ami a szivárgó oldat savtartalmát, oldóképességét növeli. A tapasztalt anyagmennyiség differenciák abból is adódhatnak, hogy telítetlen szivárgás során a levegővel telt pórusokból folyamatos utánpótlása van a szén-dioxidnak is, nemcsak az oxigénnek, így több anyag tud oldódni. Ismételten hangsúlyozom, mivel ezt statisztikailag nem sikerült igazolni, csupán feltevés és további oszlopkísérletek elvégzését teszi szükségessé.

A bemutatott vizsgálat alapján két megalapozott megállapítás tehető. Az egyik, hogy a rudabányai meddőhányó mintákon telített és telítetlen szivárgási körülmények között átfolyó oldatok kalcium, magnézium, nátrium, mangán, cink és szulfát koncentrációjában szignifikáns különbséget tapasztaltam, ami 99%-os valószínűséggel (a mangán esetében 95%) a szivárgás eltérő körülményeire vezethető vissza. Ez alapján arra lehet számítani, hogy a rudabányai meddőhányók telítetlen zónájából több nehézfém oldódik ki, mint a telített zónájukból. A másik megállapításom, amit a csapadék nehézfém mobilizáló hatását modellező telítetlen oszlopkísérletek is igazoltak (a szekvenciális kioldások mellett), hogy vannak gyengén kötött nehézfémek, amelyek a csapadék hatására mobilizálódnak és a talajoldattal tovaterjednek. Ebből adódik a kérdés, mely átvezet a következő kísérletsorozatba: mi jellemzi ezeknek a nehézfémeknek a transzportját a rudabányai meddőhányókban?

6-3. táblázat A számított F-arányok és a különböző hibaszázalékokhoz tartozó F-értékek

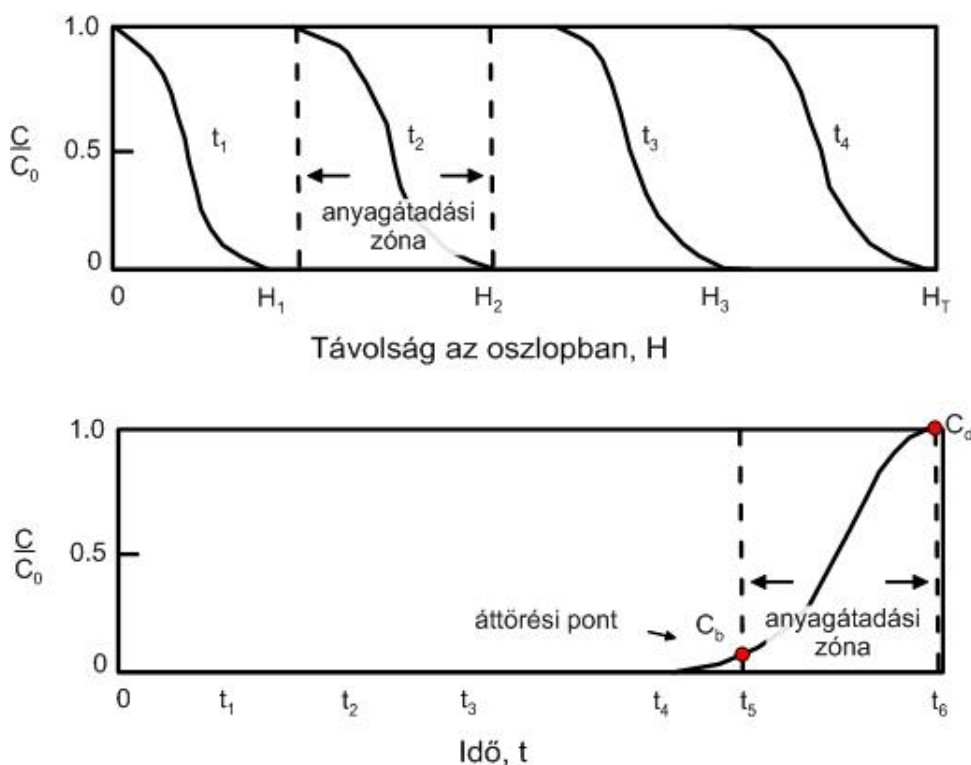
	F arány	F 5%	F 1%	F 0,1%
pH	1.2	7.7	21.2	74.1
eH [mV]	1.6	7.7	21.2	74.1
TDS [mg/dm³]	98.7	7.7	21.2	74.1
Ca [mg/dm³]	68.1	7.7	21.2	74.1
Mg [mg/dm³]	80.4	7.7	21.2	74.1
Na [mg/dm³]	193.6	7.7	21.2	74.1
K [mg/dm³]	0.0	7.7	21.2	74.1
Fe [mg/dm³]	0.8	7.7	21.2	74.1
Mn [mg/dm³]	17.7	7.7	21.2	74.1
Cu [mg/dm³]	0.7	7.7	21.2	74.1
Zn [mg/dm³]	41.0	7.7	21.2	74.1
HCO₃⁻ [mg/dm³]	0.7	7.7	21.2	74.1
Cl⁻ [mg/dm³]	2.1	7.7	21.2	74.1
SO₄²⁻ [mg/dm³]	67.8	7.7	21.2	74.1

7 TRANSPORTPARAMÉTER MEGHATÁROZÁS

7.1 Irodalmi áttekintés

Az oszlopkísérletek, az előző fejezetben bemutatott kilúgzási vizsgálatokon kívül széles körben elterjedt módszerek a szerves vagy szervetlen vegyületek különböző talajokban, kőzetekben zajló transzportfolyamatainak vizsgálatára is (Xiong, et al., 2006) (Chotpantararat, et al., 2011) (Colombani, et al., 2015) (Nguyen, et al., 2015) (Masipan, et al., 2016). Ezek során vagy egy ismert koncentrációjú oldatot szivároztatnak keresztül az oszloptölteten, vagy egy ismert anyagmennyiséget juttatnak be egy adott időpillanatban, impulzusszerűen. Előbbit áttörési görbe tesztnek hívják nemzetközileg, utóbbit nemzetközi elnevezésével még nem találkoztam, ezért én a továbbiakban impulzus tesztként fogok hivatkozni rá. Mindkét esetben az anyag transzportját jellemző információkat az oszlop túloldalán mért koncentráció változásból származtatjuk.

Az áttörési görbe teszt esetén az oldott anyagot tartalmazó fluidum állandó áramlási sebességgel halad keresztül az oszlopon, miközben az adszorpciós helyeken folyamatosan kötődik meg az oldott anyag. Az oszlop belépési pontján ezek a helyek egyből fel is töltődnek, minek következtében az oldat koncentrációja viszonylag rövid távolságon belül gyorsan nullára csökken (7-1. ábra, t_1 időpont). Ezt követően az oszlopban áramló oldat gyakorlatilag nem tartalmaz oldott anyagot.

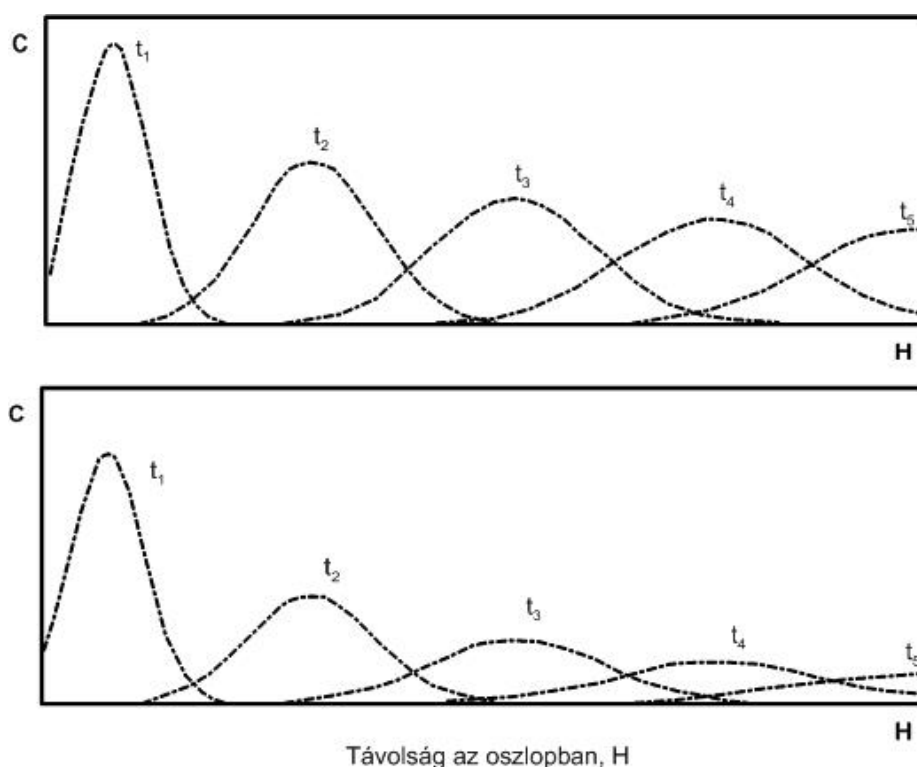


7-1. ábra A koncentráció profil időbeli változása az oszlopban (fent) és az oszlop kifolyási oldalán (lent), áttörési görbe teszt esetén (szerk. (Geankopolis, 1993) alapján)

Az 7-1. ábra a távolság függvényben van feltüntetve az adott időponthoz tartozó C/C_0 koncentráció arány, ahol C_0 a belépő oldat koncentrációja és C az oldat adott helyen, adott

időpontban mért koncentrációja. Ahogy az oldat bevezetéséhez közeli oszloprészben telítődnek az adszorpciós helyek, az anyagátadási zóna (mass-transfer zone) előrébb tolódik (7-1. **ábra**, t_2 időpont). Ez a zóna folyamatosan, de lassabban halad előre, mint a fluidum sebessége, míg végül az oszlopban lévő összes adszorpciós hely feltöltődik, az áramló folyadék koncentrációja és a felületen megkötött anyagmennyiség között egy egyensúlyi állapot jön létre az egész oszlopban. Ezt a C_b áttörési pontot (7-1. **ábra**, alsó ábra) elérve az oldott anyag koncentrációja mérhetővé válik a kilépő oldatban és gyors emelkedéssel eléri a C_d koncentrációt, amint az anyagátadási zóna „távozik” az oszlop végén. A C_d koncentráció az áttörési görbe végpontja és közel azonos a belépő oldat koncentrációjával, a C_b és a C_d közötti szakaszt pedig áttörési szakasznak nevezik (Gulyás, 2011) (Geankopolis, 1993).

Impulzusteszt esetén az oszlopba bejuttatott anyagmennyiség koncentrációja az idő és a hely függvényben a 7-2. **ábra** látható módon változik. A t_1 időpontban mérhető koncentráció csúcs értéke magas, mert közel van az oszlop belépő oldala és az áramló oldat által generált szóródás itt még kicsi. Ahogy ez a koncentrációcsúcs előre mozog az oszlopban, úgy lesz egyre nagyobb az anyag szóródása, minek következtében egyre kisebb koncentráció csúcsértékeket mérünk.



7-2. *ábra A koncentráció profil változása az oszlopban nem bomló (fent) és bomló (lent) anyagra, impulzus teszt esetén (szerk. (Kovács, 2004) alapján)*

Konzervatív, vagyis nem bomló anyag esetén, a teljes anyagmennyiség áthalad az oszlopon, a 7-2. **ábra** felső ábráján látható haranggörbék alatti terület állandó. Viszont nem konzervatív, azaz bomló anyag esetében a haranggörbék alatti terület az idő előrehaladtával folyamatosan csökken (7-2. **ábra**, alsó ábra).

Az ezekből az oszlopkísérletekből származtatható transzportparaméterek a retardációs faktor, a diszperzió-állandó és a bomlás, vagy irreverzibilis szorpció.

A retardációs faktor (R) általános képlete (Van Genuchten & Alves, 1982):

$$R = 1 + \frac{\rho}{n_0} \cdot K_d \quad (7-1)$$

ahol ρ a térfogatsűrűség, n_0 a porozitás, a K_d pedig a megoszlási együttható. A képletből látszik, hogy ez a paraméter az anyag adszorpciójáról ad információt. Az adszorpció az oldott anyagok szilárd felületeken (pl. talajkolloidokon) történő reverzibilis megkötődését jelenti. Ha egyensúly áll be az oldatban lévő és a szilárd felületen megkötött anyagmennyiség között, akkor az alábbi egyenlet írható fel:

$$\frac{\bar{C}}{C} = K_d \quad (7-2)$$

ahol $\bar{C}$ a szilárd felületen megkötött anyagmennyiség [mg/kg] és C az oldat koncentrációja [mg/dm³] (Bear & Cheng, 2010).

A diszperzió-állandó (D) a hidrodinamikai diszperzió-állandó (D^*) és az effektív diffúzió-állandó (D_{eff}) összege, tehát (Bear & Verruijt, 1998):

$$D = D_{eff} + D^* = D_{eff} + \alpha_L \cdot v \quad (7-3)$$

ahol α_L a longitudinális diszperzivitás és v a szivárgás átlagos sebessége. Mivel a legtöbb kation és anion diffúzió állandója a 10^{-9} - 10^{-12} m/s közötti intervallumba esik (Li, et al., 2009), így azokban az esetekben amikor $D \gg D_{eff}$, az effektív diffúzió-állandó elhanyagolható és a diszperzió állandó az alábbi képlettel számolható:

$$D = \alpha_L \cdot v \quad (7-4)$$

Ez a paraméter definiálja matematikailag az impulzus teszt esetén már említett szóródást. A (7-4). összefüggés a magyarázata a 6.1. fejezet végén említett jelenségnek is, hogy miért nő az átlagos szivárgási sebességgel a diszperzió-állandó értéke.

A bomlás során anyagot veszítünk az oldatból. Ez a bomlás az alábbi egyenlettel írható le, amennyiben azt feltételezzük, hogy a szilárd felületeken megkötött anyag bomlása nagyságrendekkel kisebb, mint az oldatban:

$$\frac{dM}{dVdt} = \frac{\partial(\Theta C)}{\partial t} = -\mu \Theta C \quad (7-5)$$

ahol μ a bomlási állandó, Θ a térfogati víztartalom és C az oldat koncentrációja (Kovács, 2004). A nehézfémek esetében a „bomlás”, mint anyagvesztési forma nem elképzelhető, viszont a kicsapódás (Simonffy, 1998) következtében fellépő anyagmennyiség csökkenés, annál valószínűbb folyamat. Az eredmények ismertetése során irreverzibilis szorpció állandóként (Tang, et al., 2010) utalok erre a paraméterre, mert nem sikerült tisztáznom, hogy kicsapódásról vagy kemisorpcióról van-e szó. A folyamat elnevezés abból a szempontból mindegy, hogy ugyanazzal a matematikai formulával jellemezhető mindkettő.

7.1.1 Az áttörési görbe matematikai háttere

Az áttörési görbe kiindulási egyenlete, az 1D transzport egyenlet:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \mu c + \gamma \quad (7-6)$$

ahol R a retardációs faktor, c az oldat koncentrációja, t az idő, D a diszperziós állandó, x a távolság, v az oldat átlagos áramlási sebessége, μ a bomlási állandó, vagy irreverzibilis szorpció állandó, γ pedig a képződési állandó.

Az alábbi kezdeti- és peremfeltételek esetén:

$$\begin{aligned} c(x,0) &= C_i \\ c(0,t) &= \begin{cases} C_0 & 0 < t < t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \\ \frac{\partial c}{\partial x}(\infty, t) &= 0 \end{aligned}$$

ahol C_i a kezdeti koncentráció az oszlopban, C_0 a bejuttatott koncentráció, t_0 az oldat impulzus időtartama.

A fenti kiindulási (7-6). egyenlet analitikus megoldása (Bear, 1972) (Van Genuchten, 1981) (Van Genuchten & Alves, 1982) szerzők alapján:

$$\begin{aligned} c(x,t) &= \\ &\begin{cases} \left[\frac{\gamma}{\mu} + \left(C_i - \frac{\gamma}{\mu} \right) A(x,t) + \left(C_0 - \frac{\gamma}{\mu} \right) B(x,t) \right] & 0 < t < t_0 \\ \left[\frac{\gamma}{\mu} + \left(C_i - \frac{\gamma}{\mu} \right) A(x,t) + \left(C_0 - \frac{\gamma}{\mu} \right) B(x,t) - C_0 B(x, t - t_0) \right] & t > t_0 \end{cases} \end{aligned} \quad (7-7)$$

ahol

$$A(x,t) = e^{\left(\frac{-\mu t}{R} \right)} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2\sqrt{DRt}} \right] - \frac{1}{2} e^{\left(\frac{vx}{D} \right)} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + vt}{2\sqrt{DRt}} \right] \right\} \quad (7-8)$$

$$B(x,t) = \frac{1}{2} e^{\left[\frac{(v-u)x}{2D} \right]} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - ut}{2\sqrt{DRt}} \right] + \frac{1}{2} e^{\left[\frac{(v+u)x}{2D} \right]} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + ut}{2\sqrt{DRt}} \right] \quad (7-9)$$

és

$$u = v \sqrt{1 + \frac{4\mu D}{v^2}} \quad (7-10)$$

Esetemben $0 < t < t_0$

így

$$c(x,t) = \frac{\gamma}{\mu} + \left(C_i - \frac{\gamma}{\mu} \right) A(x,t) + \left(C_0 - \frac{\gamma}{\mu} \right) B(x,t) \quad (7-11)$$

ahol

$\gamma = 0$, mert nem feltételezek anyagképződést

és

$C_i = 0$, mert az oldat bejuttatása előtt az oszlopban 0 a vizsgált elem koncentrációja.

Így tehát az (7-11). egyenlet

$$c(x,t) = (C_0)B(x,t) \quad (7-12)$$

formára egyszerűsödik, vagyis az általam használt áttörési görbe formula:

$$c(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ e^{\left[\frac{\left(v - v \sqrt{1 + \frac{4\mu D}{v^2}} \right) x}{2D} \right]} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - v \sqrt{1 + \frac{4\mu D}{v^2}} t}{2\sqrt{DRt}} \right] + e^{\left[\frac{\left(v + v \sqrt{1 + \frac{4\mu D}{v^2}} \right) x}{2D} \right]} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + v \sqrt{1 + \frac{4\mu D}{v^2}} t}{2\sqrt{DRt}} \right] \right\} \quad (7-13)$$

ahol erfc a Gauss-féle hibafüggvény komplementere és definíció szerint:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt. \quad (7-14)$$

A továbbiakban a (7-13) függvényre Van Genuchten-függvényként fogok hivatkozni.

Ha azt feltételezzük, hogy a bejuttatott anyag nem kötődik meg az oszlopban, akkor a fenti (7-13). egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik (Ogata & Banks, 1961):

$$C = C_0 \left[\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - vt}{2\sqrt{DRt}} \right) + \frac{1}{2} e^{\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + vt}{2\sqrt{DRt}} \right) \right] \quad (7-15)$$

A továbbiakban a (7-15). egyenletre Ogata & Banks-függvényként fogok hivatkozni.

Ha a (7-15). egyenletet úgy szeretnénk kifejezni, hogy a független változó ne az idő legyen, hanem az átfolyt oldat térfogata, az alábbi összefüggésekből kiindulva (Czinkota, et al., 2006):

$$v \cdot t = \frac{q}{A n_0} \quad (7-16)$$

és

$$t = \frac{q}{A v} \quad (7-17)$$

ahol q az átfolyt oldat térfogata, A az áramlási keresztmetszet és n_0 a porozitás. Felírhatjuk, hogy

$$C = C_0 \left[\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{R \cdot x - \frac{q}{A \cdot n_0}}{2 \sqrt{D \cdot R \cdot \frac{q}{A \cdot v}}} \right) + \frac{1}{2} e^{\frac{v \cdot x}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{R \cdot x + \frac{q}{A \cdot n_0}}{2 \sqrt{D \cdot R \cdot \frac{q}{A \cdot v}}} \right) \right]. \quad (7-18)$$

7.1.2 Az impulzus teszt matematikai háttere

Legyen a pillanatnyi szennyezés tömege M , $x=0$ helyen és $t=0$ időpontban. Ez a kezdeti feltétel a Dirac-delta függvénnyel írható le (Kovács, 2004):

$$C_\delta(x,0) = \frac{M}{n_0 m w R} \delta(x) \quad (7-19)$$

ahol az m és a w az áramlási közeg magassága és szélessége, vagyis a kettő szorzata az áramlási keresztmetszet A és a $\delta(x)$ függvény:

$$\delta(x) = 0, \text{ ha } x \neq 0 \text{ és } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1, \text{ ha } x = 0.$$

Legyen a $C(\pm\infty, t) = 0$. Ebben az esetben a megoldás:

$$C(x,t) = \frac{M}{2 A n_0 R \sqrt{\frac{\pi \alpha_L v t}{R}}} e^{\left(-\frac{\left(x - \frac{v t}{R} \right)^2}{\frac{4 \alpha_L v t}{R}} \right)} e^{-\mu t} \quad (7-20)$$

ahol α_L a longitudinális diszperzivitás. Ha a (7-20). egyenletet úgy szeretnénk kifejezni, hogy a független változó ne az idő legyen, hanem az átfolyt oldat térfogat, a fentebb már írt (7-16)., (7-17). összefüggések alapján felírhatjuk (Tóth, et al., 2014b) (Tóth, et al., 2014c):

$$C(x,t) = \frac{M}{2An_0R\sqrt{\frac{\pi\alpha_L q}{An_0R}}} e^{\left(-\frac{\left(x-\frac{q}{An_0R}\right)^2}{\frac{4\alpha_L vt}{R}}\right)} e^{\left(-\frac{\mu q}{Av}\right)} \quad (7-21)$$

A továbbiakban a (7-20). egyenletre Gauss-függvényként fogok hivatkozni.

7.2 Anyag és módszer

7.2.1 Oszlopkísérletek összeállítása

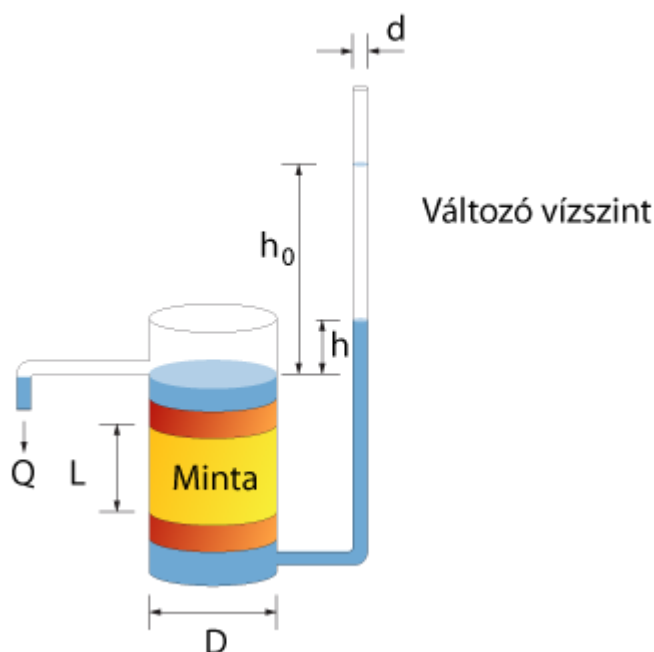
Ezekhez a kísérletekhez a 27-es meddőhányó anyagát használtam fel. A korábban már ismertetett módon előkészített meddőanyagból a szemcseméret frakciók arányát követve 1150 g-os töltetű oszlopokat készítettem 36 mm belső átmérőjű és 65 cm hosszú plexiüveg csövekben, melyekben a meddőanyag magassága $57,5 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$ volt, tömörítéstől függően. A szivárgás minden esetben telített volt, vagyis az oldat az oszlop alján került bevezetésre (**6-2. ábra**). A transzportparaméterek számításához szükséges még a porozitás és a szivárgás átlagos sebességének az ismerete. A porozitás számításához először piknométerrel megmértem az egyes szemcseméret frakciókban lévő közetek sűrűségét. Frakciónként három ismételtesben mértem, melyekből egy átlag sűrűséget vettem fel. A szemcseméret frakciók átlagos közetsűrűségéből kiszámítottam az oszlopokban lévő szilárd anyag térfogatát, melynek ismeretében a porozitást már meg tudtam határozni. A szivárgási tényező mérését mindig az áttörési görbe vagy impulzus teszt előtt végeztem, tehát az oldatok már egy telített oszlopba kerültek bevezetésre. A mérés a laborgyakorlatban jól ismert változó nyomású permeabiméter működési elvén zajlott. Változó nyomású permeabiméterben a csökkenő hidraulikus gradiens miatt egységnyi idő változására egyre kisebb vízszintváltozást mérünk a d átmérőjű nyomócsőben (**7-3. ábra**). A számítás során először a h_0 kezdeti és a h_i mért vízszintek arányának logaritmusát vesszük, majd ennek függvényében ábrázoljuk az eltelt időt. Az így kapott egyenes meredekségéből számítható a szivárgási tényező, az alábbi összefüggés alapján:

$$k = 2,3 \cdot \frac{f \cdot L}{F} \cdot \text{ctg}(\alpha) \quad (7-22)$$

ahol f a nyomócső felülete, L a betöltött minta magassága, F a minta keresztmetszeti felülete és $\text{ctg}(\alpha)$ az egyenes meredeksége. Ez viszont még csak a szivárgási tényezőt adja eredményül, az átlagos szivárgási sebesség a:

$$v = \frac{k \cdot I}{n_0} \quad (7-23)$$

egyenlet alapján számolható, ahol I a hidraulikus gradiens. Az oszlopkísérletek során úgy tartható fenn az állandó szivárgási sebesség, ha az I értéke változatlan marad. Mivel nem állt a rendelkezésemre perisztaltikus pumpa, úgy oldottam meg az állandó szivárgási sebességet, hogy a nyomócsőbe vezettem egy kisebb átmérőjű flexibilis csövet, ami az oldatokat vagy a desztillált vizet tartalmazó edényekhez csatlakozott. Ezek helyzeti energiája a nyomócső magasságához viszonyítva jelentősen nagyobb volt. Ezután a flexibilis csövekre szorító gyűrűket tettem és úgy állítottam be az oldatok adagolását, hogy azok a nyomócsőben állandó vízszintet tartsanak fenn és így állandó hidraulikus gradienst is.



7-3. ábra A változó nyomású permeabiméter működési elve (Szűcs, 2014)

Áttörési görbe tesztek esetében 0,01 mólos koncentrációjú oldatokat készítettem mangán(II)-szulfát tetrahidrátból, réz-szulfát pentahidrátból, cink-szulfát heptahidrátból és vas(II)-szulfát heptahidrátból. A szivárgási tényező meghatározása után ezek az oldatok kerültek bevezetésre az oszlopba.

Az impulzus teszt során először 0,5 mólos oldatokat készítettem a mangán(II)-szulfát tetrahidrátból és a cink-szulfát heptahidrátból. A koncentrált oldatokból 10 cm³-t orvosi fecskendőbe töltöttem és egy feljegyzett időpontban az oszlopok alján lévő csatlakozónál befecskendeztem. Az oszlopokban közben állandó szivárgási sebességgel áramlott a desztillált víz. Mindkét kísérlet esetében 10 cm³-es térfogategységekben fogtam fel az oszlop kifolyó oldalán az átfolyt oldatot, melyhez az átfolyási időket is regisztráltam.

7.2.2 Transzport paraméterek meghatározása

A transzport paraméterek meghatározásához az OriginLab Corporation OriginPro programjának 8.6.0 verzióját használtam. Ennek a programnak az az egyik alkalmazása, hogy a kísérletek során mért értékekre görbéket lehet illeszteni. Előre definiált egyenletek mellett a program lehetőséget biztosít arra is, hogy a felhasználó saját maga programozza le az illeszteni kívánt függvényt. A 7.1.1. fejezetben bemutatott transzportegyenletek programba integrálása után, illesztési módszerrel meg tudtam határozni a longitudinális diszperzivitás, a retardációs faktor és az irreverzibilis szorpció állandó értékét.

7.2.3 Paraméter-érzékenység vizsgálat

A paraméter-érzékenység vizsgálat arra ad választ, hogy egy modell eredményének bizonytalansága hogyan származik a modell egyes paramétereinek bizonytalanságából (Saltelli, et al., 2008). Gyakran alkalmazunk matematikai modelleket valamilyen mérnöki, fizikai környezeti jelenség leírására, melyek esetében nem mindig vagyunk minden bemeneti paraméter birtokában (Hamby, 1994). Ezek esetében szeretnénk tudni, melyek azok a paraméterek, amiknek jobban utána kell járni, hogy lecsökkentsük a végeredményben rejlő bizonytalanságot; melyek azok a paraméterek, amik nem is szignifikánsak, így akár el is hagyhatóak a végső modellből; mely paraméterek változtatják leginkább a végeredményt; és mely paraméterek korrelálnak legjobban a végeredménnyel (Hamby, 1994).

Az irodalomban számos paraméter-érzékenység vizsgálati módszer ismert, mint például a korrelációs együttható, rangkorrelációs együttható, parciális korrelációs együttható, regressziós technikák, Smirnov teszt statisztika, Mann-Whitney teszt, stb. Ezekről Hamby (1994) közölt egy cikket, melyben a legtöbb ismert technikát összefoglalta (Hamby, 1994). Én a következőkben csak azt a módszert mutatom be, amit ténylegesen használtam is, ez pedig a parciális deriválás. Ez a módszer Helton et al. (1985) szerint számítási szempontból hatékony, de nagy erőfeszítéseket igényelhet (Helton, et al., 1985). Az egyszerű függvények deriváltjai akár analitikusan könnyen előállíthatók, de a bonyolultabb modellek gyakran összetett számítási folyamatot igénylenek (Iman & Helton, 1988). Atherton et al. (1975) szerint abban az esetben, ha egy explicit algebrai egyenlet írja le a kapcsolatot a független és a függő változó között, úgy a parciális deriválás könnyen kivitelezhető (Atherton, et al., 1975). Ebben az esetben az érzékenységi együttható φ_i :

$$\varphi_i = \frac{\partial}{\partial P_i} F \cdot \left(\frac{P_i}{F} \right) \quad (7-24)$$

ahol P_i az F függvény egyik paramétere, a $\left(\frac{P_i}{F} \right)$ hányadossal pedig az érzékenységi együttható normalizálása céljából szorozzuk meg a parciális deriváltat (Hamby, 1994). Ugyanakkor azt is figyelembe kell venni, hogy az érzékenységi együttható csak az adott pontban jellemző és a paraméter kismértékű pozitív-negatív változása esetén érvényes (Gardner, et al., 1981).

A paraméter-érzékenység vizsgálatokhoz szükséges matematikai számításokhoz a Waterloo Maple Inc., Maple programjának 13.0 verzióját használtam.

7.2.4 Elemzés

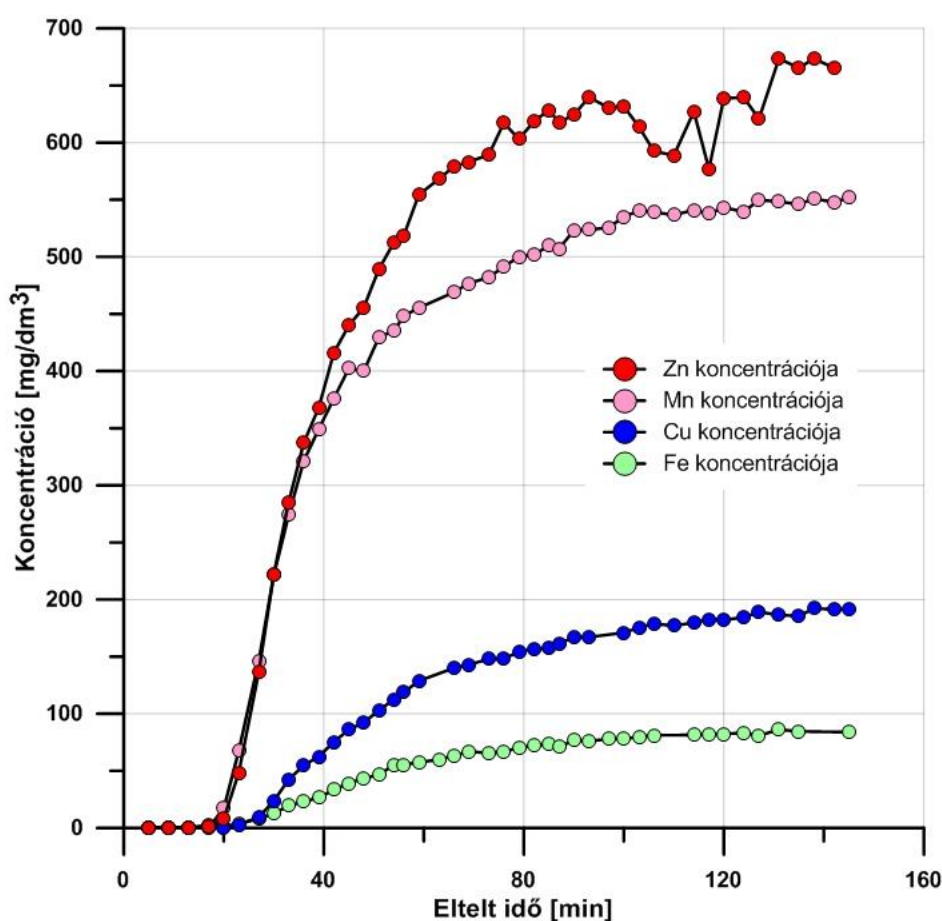
A 10 cm³ térfogategységek nehézfém tartalmát egy UniCam 929 AA spektrofotométerrel mértem.

7.3 Eredmények

7.3.1 Áttörési görbe teszt eredményei

Először egy előzetes oszlopkísérletben megvizsgáltam, hogy a kiválasztott nehézfémek hogyan viselkednek a meddőhányó anyaggal töltött oszlopokban. Ehhez egy oldatot készítettem, melyben

mind a 4 nehézfém (Fe, Mn, Cu, Zn) 0,01 mólos koncentrációban volt. Az áttörési görbék a **7-4. ábra** láthatók. A réz és a vas jelentős mennyisége megkötődött az oszlopban, csak a cink és a mangán érte el a kezdeti koncentrációját. A vas esetében valószínűleg ugyanaz a folyamat játszódhatott le, mint a mesterséges kolmatáció során (Czinkota, 2014). A kísérlet eredménye alapján úgy döntöttem, hogy a további vizsgálataimat a mangánnal és a cinkkel folytatom, mert a réz és a vas esetében bebizonyosodott, hogy transzportjukat erősen gátolja a meddőhányó anyaga. Ez a teszt egyben arra is rávilágított, hogy megfelelően kell kiválasztani azt a transzport egyenletet, amivel később a transzport paramétereit szeretnénk meghatározni. Annak érdekében, hogy bebizonyítsam ezt az állítást, egy összehasonlító számítást végeztem.



7-4. ábra Az előzetes áttörési görbe teszt eredménye (Giber, 2013)

A **7-5. ábra** és a **7-6. ábra** ugyanazt a mérési eredményt ábrázolja, viszont az előbbi esetében a Van Genuchten-függvényt, utóbbi esetében az Ogata & Banks-függvényt illesztettem a mért koncentrációkra. Ogata & Banks (Ogata & Banks, 1961) nem számol anyagvesztéssel, így ez a paraméter hiányzik is a **7-6. ábra** alatti táblából, viszont a retardációs faktor, illetve a longitudinális diszperzivitás összehasonlítható (**7-1. táblázat**). Első ránézésre mindkét illesztés tökéletes, amit a korrelációs együtthatók értéke is mutat, viszont az illesztett paramétereket tekintve látható, hogy az Ogata & Banks függvény túlbecsüli mind a longitudinális diszperzivitást, mind a retardációs faktort. Ennek az az oka, hogy a görbe illesztési módszer során a program csak

ezzel a két paraméterrel tudja lekövetni az oldott anyag koncentrációjának csökkenését, ebből adódóan, minél nagyobb lesz az oszlopban megkötött anyag mennyiség, annál nagyobb lesz a longitudinális diszperzivitás és a retardációs faktor értéke az Ogata & Banks-függvény szerint. Egy bizonyos megkötött anyagmennyiség felett viszont már az illesztésen is látni lehet, hogy ez az egyenlet nem írja le jól a tapasztalt változást.

7-1. táblázat Az Ogata & Banks és a Van Genuchten függvények közötti különbség

	α_L	R
Mértékegység	[cm]	[-]
Ogata & Banks-függvény	35,8	2,37
Van Genuchten-függvény	20,5	1,87

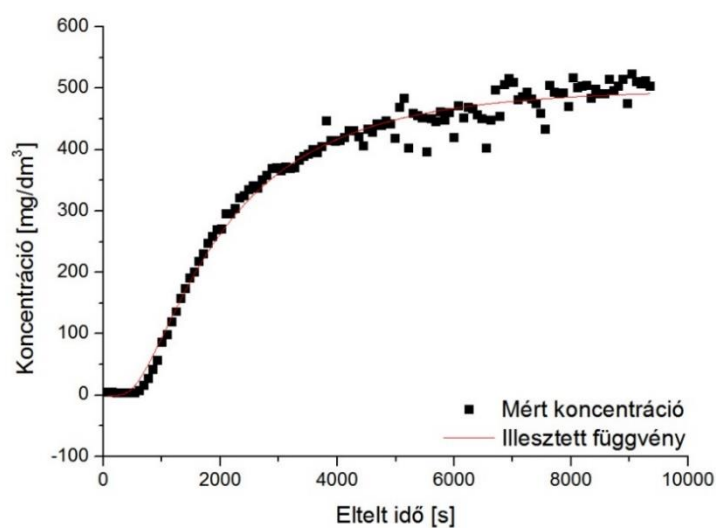
Mivel az előzetes oszlopkísérlet bebizonyította, hogy a vas és a réz megkötődik a meddőanyagban, ezért úgy gondolom, hogy a mangán és a cink egy része is megkötődik csak kisebb mértékben. Éppen ezért a Van Genuchten-függvény az anyagvesztési állandóval együtt jobban közelíti az oszlopban lejátszódó valós folyamatokat, mint az Ogata & Banks-függvény.

Az áttörési görbe és az impulzus teszt során meghatározott transzport paraméterek közül, a retardációs faktor és az anyagvesztési állandó azok, amelyekből ténylegesen következtetni lehet arra, hogy a vizsgált nehézfémek transzportja hogyan zajlik le a meddőhányókban. A kísérletek során meghatározott longitudinális diszperzivitás csak az oszlopkísérletek mérettartományában jellemzi a meddőanyagot, a meddőhányók valós méreteiben eltér. Ennek oka, hogy a modellezett tér kiterjedése és a longitudinális diszperzivitás között 10:1 - 100:1 arány jellemző (Kinzelbach, 1986), de nagyobb léptékekben 100:1 fölé is emelkedhet (Kovács & Szanyi, 2005).

A 7-5. ábra és a 7-7. ábra alatti táblákban látható, hogy az irreverzibilis szorpció állandó értékei $10^{-5} - 10^{-3}$ [1/s] nagyságrend között változnak és a cink esetében nagyobb. A retardációs faktor közel azonos mindkét nehézfém esetében. Ezeknek az értékéből a K_d megoszlási együttható visszavezethető az (7-1). egyenlet alapján, ami a mangán esetében $K_d = 0,1$, a cink esetében $K_d = 0,2$.

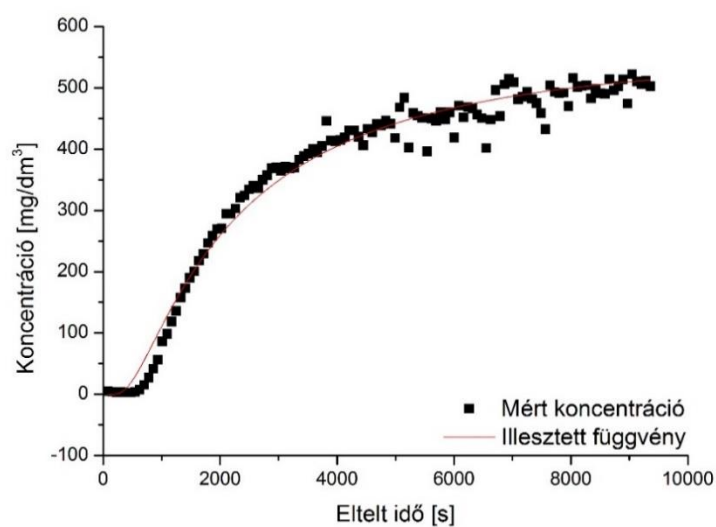
Az illesztéseket, a Van Genuchten-függvénynek azzal a formájával is elvégeztem, amiben a független változó az átfolyt térfogat (8., 9. mellékletek). A számított paraméterek minden esetben megegyeztek a 7-5. ábra és a 7-7. ábra alatti táblákban látható paraméterekkel.

A cink mérési eredményein szemmel látható a szorpció, viszont a mangán esetében csak a μ értéke utal rá. Ahhoz, hogy el tudjuk dönteni egy érzékenyebb mérési módszerre van szükség, ez pedig az implizus teszt.



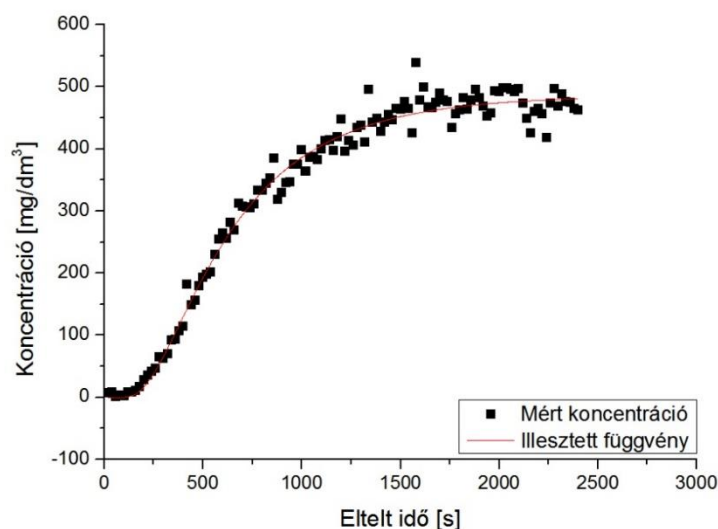
	C_0	v	x	μ	α_L	R	r^2
Mértékegység	[mg/dm ³]	[cm/s]	[cm]	[1/s]	[cm]	[-]	[-]
Érték	549	0,04	57,5	6,94E-05	20,5	1,87	0,98
Standard hiba	-	-	-	7,42E-06	1,8	0,05	-

7-5. ábra A 0,01 mólos mangán oldat áttörési görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei



	C_0	v	x	D	R	r^2
Mértékegység	[mg/dm ³]	[cm/s]	[cm]	[cm ² /s]	[-]	[-]
Érték	549	0,04	57,5	1,43	2,37	0,98
Standard hiba	-	-	-	0,08	0,04	-

7-6. ábra A 0,01 mólos mangán oldat áttörési görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Ogata & Banks-függvény paraméterei



	C_0	v	x	μ	α_L	R	r^2
Mértékegység	[mg/dm ³]	[cm/s]	[cm]	[1/s]	[cm]	[-]	[-]
Érték	653	0,13	57,5	7,16E-04	15,2	1,89	0,98
Standard hiba	-	-	-	2,33E-05	1,4	0,06	-

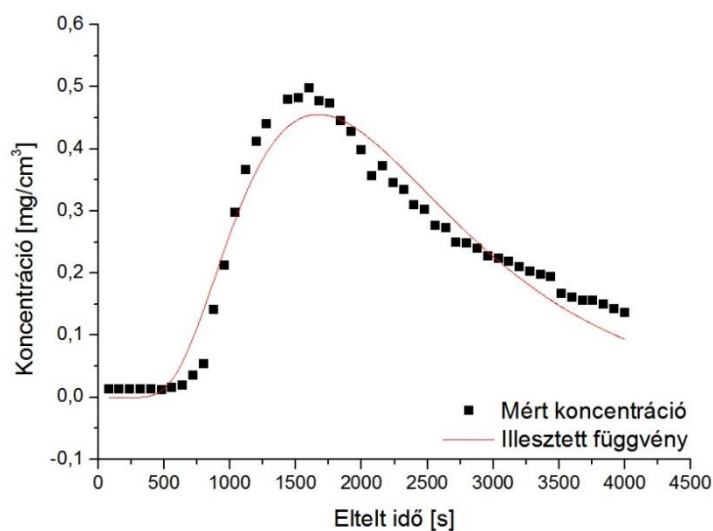
7-7. ábra A 0,01 mólos cink oldat áttörési görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei

7.3.2 Impulzus teszt eredményei

Az irreverzibilis szorpció még inkább megerősítést nyer, ha az impulzus teszt eredményei is alátámasztják azt. Az áttörési görbe teszthez viszonyítva ebben az esetben viszont jobban nyomon követhető az irreverzibilis szorpció. Az illesztett görbe alatti terület, vagyis a Gauss-függvény integrálja megadja, hogy mennyi anyag áramlott keresztül az oszlopon. Ezt az alábbi összefüggésből tudjuk visszaszámolni (Kovács, 2004):

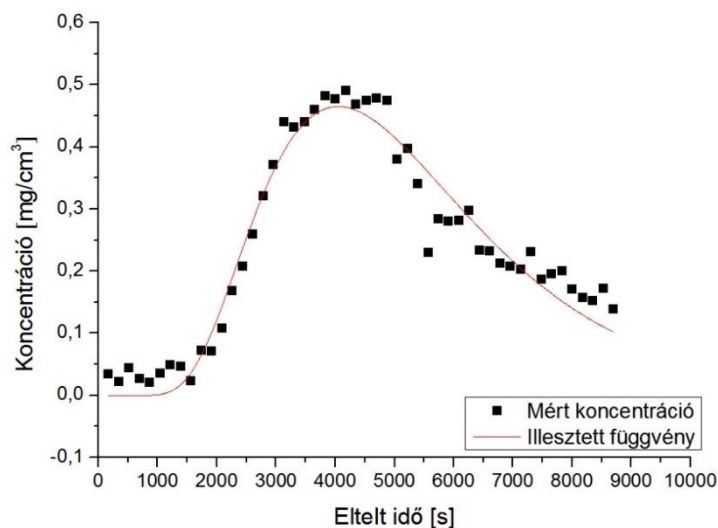
$$C_0 = \frac{M}{wmn_0v} \quad (7-25)$$

ahol $wm = A$. A C_0 koncentráció, egy pseudo-koncentráció, mert igazából csak matematikailag létezik, gyakorlatilag nem fordul elő az oszlopban, ez a Gauss-függvény egyik kezdeti feltételeként áll elő. A mangán esetében a $C_0=1772,5 \text{ mg/cm}^3$, a cink esetében $C_0=4962 \text{ mg/cm}^3$. Integrálva **7-8. ábra** és a **7-9. ábra** illesztett görbéit, mangán esetében az eredmény $C_0=1072,2 \text{ mg/cm}^3$, a cink esetében $C_0=2255,1 \text{ mg/cm}^3$. **7-10. ábra** a piros görbe a szorpció nélküli, a kék a szorpcióval számított koncentráció változást mutatja. A piros és a kék görbék esetében minden paraméter azonos (lásd **7-8. ábra** és **7-9. ábra** alatti táblák), csak a piros görbe esetében a Gauss-függvény $e^{(-\mu \cdot t)}$ tagja hiányzik. A két görbe közötti terület azzal az anyagmennyiséggel egyenlő, ami az oszlopban megkötődött. A mangán esetében ez a megkötődött anyagmennyiség $M_{Mn}=113,2 \text{ mg}$, a cink esetében $M_{Zn}= 179,4 \text{ mg}$.



	M	A	n_0	R	μ	v	α_L	x	r^2
Mértékegység	[mg]	[cm ²]	[-]	[-]	[1/s]	[cm/s]	[cm]	[cm]	[-]
Érték	274	10,17	0,38	1,47	2,09E-04	0,04	8,0	57,5	0,95
Standard hiba	-	-	-	0,02	1,30E-05	-	0,5	-	-

7-8. ábra A mangán impulzus koncentráció görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei

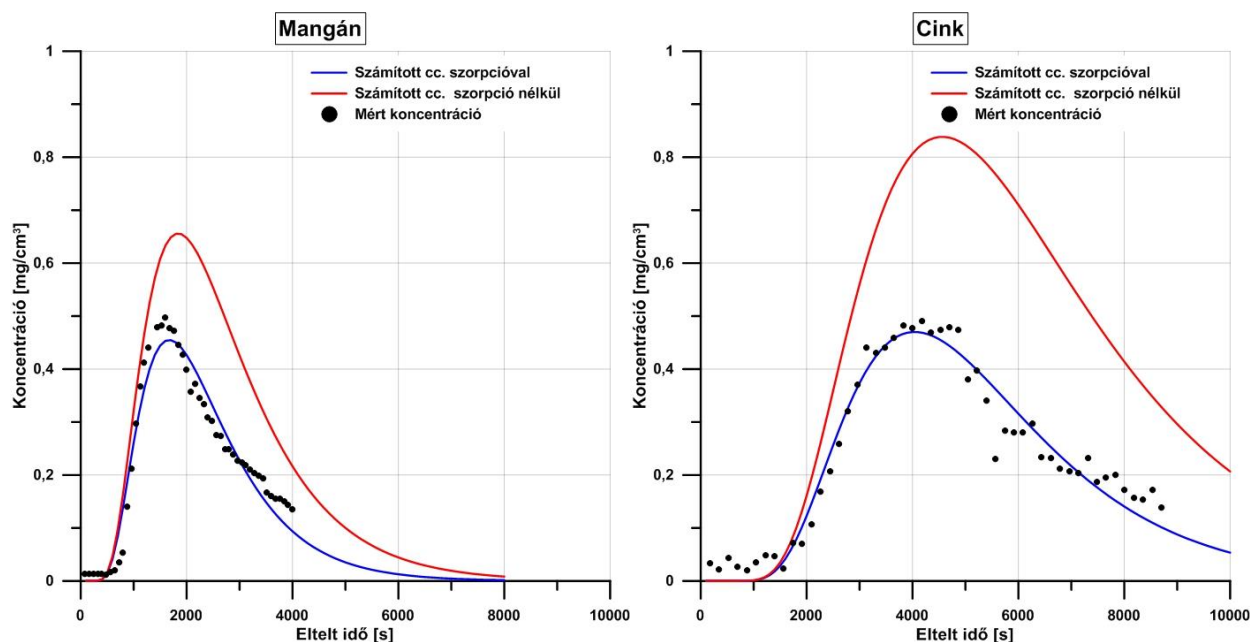


	M	A	n_0	R	μ	v	α_L	x	r^2
Mértékegység	[mg]	[cm ²]	[-]	[-]	[1/s]	[cm/s]	[cm]	[cm]	[-]
Érték	326	10,17	0,38	1,52	1,36E-04	0,02	6,5	57,5	0,94
Standard hiba	-	-	-	0,02	6,40E-06	-	0,4	-	-

7-9. ábra A cink impulzus koncentráció görbéje az eltelt idő függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei

A 7-8. ábra és a 7-9. ábra alatti táblákban látható, hogy mindkét nehézfém esetében 10^{-4} nagyságrendű az irreverzibilis szorpció állandó. A retardációs faktor is azonos és közel megegyezik az áttörési görbe tesztek esetében tapasztalt értékekkel.

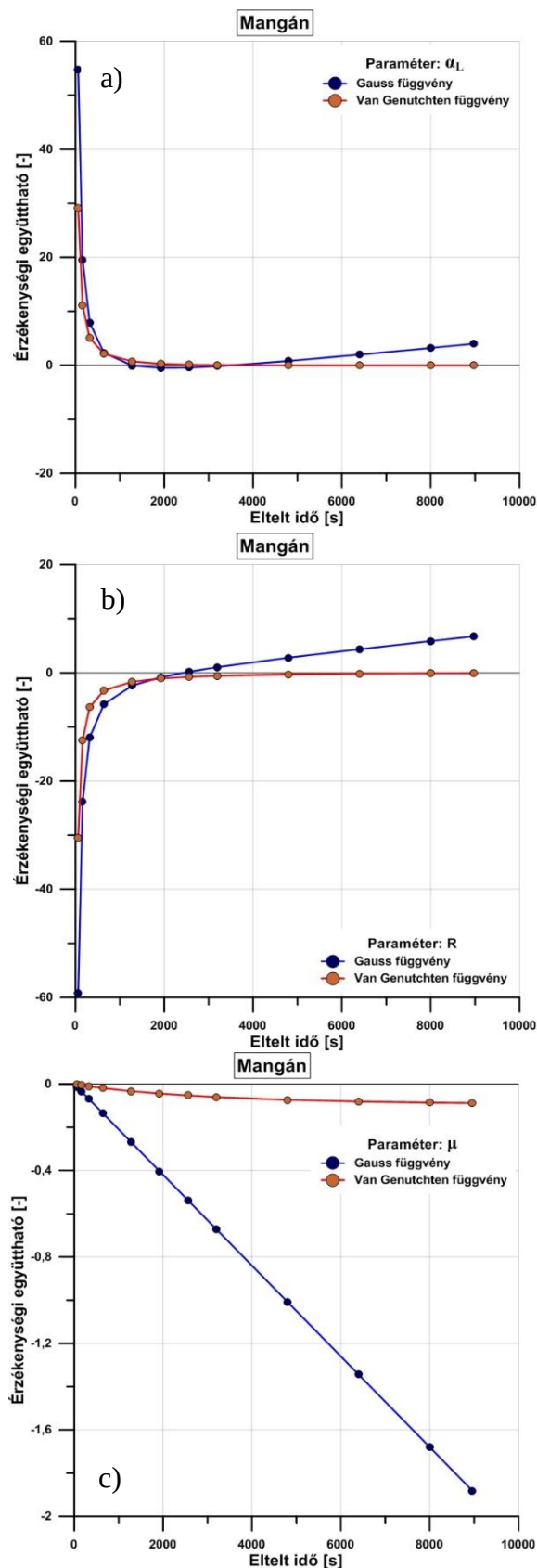
Az illesztéseket, a Van Genuchten-függvénynek azzal a formájával is elvégeztem, amiben a független változó az átfolyt térfogat (10., 11. mellékletek). A paraméterek minden esetben megegyeztek a 7-8. ábra és a 7-9. ábra alatti táblákban látható paraméterekkel.



7-10. ábra A mangán és a cink mért és számított (szorpcióval és szorpció nélkül) koncentráció eloszlása az időben

7.3.3 Paraméter-érzékenységi vizsgálat eredményei

A paraméter-érzékenységi vizsgálatot csak a transzport paraméterek esetében végeztem el, ugyanis csak ezek azok a paraméterek, melyek nem egzakt mérések során kerülnek meghatározásra, hanem közvetetten, illesztés útján. Ismeretük azért nélkülözhetetlen, mert megmutatják, hogy a vizsgált függvények - esetemben a Gauss-függvény és a Van Genuchten-függvény - mely szakaszukon mennyire érzékenyek az adott paraméter változására. A függvények adott paraméter szerinti parciális deriváltjai a 12., 13. mellékletekben találhatók. Az érzékenységi együtthatókat adott időpontokra számítottam ki, tehát a számítás során csak a független változó változott, a többi paraméter értéke állandó maradt. Az eredményül kapott érzékenységi együttható értelmezése egyszerű; amennyiben a vizsgált paraméter értéke 1 %-ot változik, annyi százalékot fog változni a függvény értéke az adott pontban, amennyi az együttható értéke. Konkrét példaként a 7-11. ábra, a) a longitudinális diszperzivitás (α_L) esetében a Gauss-függvény 640. másodperchez (negyedik érték) tartozó érzékenységi együtthatója 2,33. Az α_L értéke a 7-8. ábra alatti táblában látható, 8 cm. Tehát, ha az α_L értéke 10 %-ot növekedve, 8,8 cm-re változik, akkor az a Gauss-függvény 640 másodperchez tartozó értékében 23,3%-os változást fog okozni. A függvény eredeti értéke $\alpha_L=8$ cm esetén $C_{eredeti}=0,058$ mg/cm³, $\alpha_L=8,8$ cm esetén a függvény értéke $C_{vált}=0,072$ mg/cm³. A $(C_{vált} - C_{eredeti})/C_{eredeti}$, koncentráció differencia osztva az eredeti koncentrációval 24,1%-os növekedést mutat. Tökéletes egyezés sosem lesz a számított érzékenységi együttható és az ellenőrzésképpen számított változás között amiatt, amit Gardner et al. (Gardner, et al., 1981) ír, hogy az érzékenységi együttható a paraméter kismértékű változása esetén igaz.



7-11. ábra α_L , R és μ paraméter-érzékenységi vizsgálata

Az érzékenységi együttható másik lényes információja az előjele. Pozitív előjel esetén a függvény értéke növekedéssel, negatív előjel esetén csökkenéssel reagál a paraméter pozitív irányú változására.

Összehasonlítva a Gauss- és a Van Genuchten-függvények azonos paraméterre vonatkozó paraméter érzékenységét látható, hogy a longitudinális diszperzivitás és a retardációs faktor esetében 3000 másodpercig együtt fut a két görbe, 3000-4000 másodperc felett kezd szétválni és a Gauss függvény nagyobb érzékenységet mutat a 4000 másodperc feletti idők esetén (**7-11. ábra**). Jelentős különbség a két függvény között az irreverzibilis szorpció állandó paraméter érzékenységében tapasztalható. Már kis idők esetén is látványosan eltér, ami az idő előrehaladtával csak tovább fokozódik. Ebből az állapítható meg, hogy a Gauss-függvény a teljes vizsgálati időintervallumban érzékenyebb az irreverzibilis szorpció állandó változására. A vizsgálat értékelése szempontjából viszont nem az az érdekes, hogy a Gauss-függvény érzékenyebb, mert 9000 másodperc körül is csak 1,8 az érzékenységi együttható értéke, hanem hogy a Van Genuchten-függvény mennyire nem érzékeny, 9000 másodperc körül is csak 0,09-es érzékenységi együttható jellemzi.

7.4 Következtetések

Az áttörési görbe és az impulzus tesztek során bebizonyosodott, hogy irreverzibilis szorpció figyelhető meg a rudabányai meddőhányó anyagban. Ez néhány fém esetében szemmel látható, mint a réz és a vas, néhány nehézfém esetében részletesebb vizsgálatot igényel, mint a mangán és a cink. Tekintve, hogy az oszlopkísérletekben nagyobb volt a szivárgás sebessége, mint ami valós körülmények között, kint a bányaterületen a meddőhányókban tapasztalható, így valószínűsíthető, hogy a meddőhányókban a fémek irreverzibilis szorpciója még jelentősebb. Összehasonlítva a laboratóriumi vizsgálatokat és a terepi viszonyokat egy másik, a nehézfémek transzportját csökkentő tényező, hogy telített szivárgás csak a meddőhányók mélyebb részein valószínűsíthető, a felső és középmély zónákban inkább a telítetlen szivárgás jellemző, ami jelentősen lassabb transzportot tesz lehetővé a telített szivárgáshoz képest.

A paraméter-érzékenységi vizsgálatokkal bebizonyítottam, hogy az áttörési görbeteztet leíró Van Genuchten-függvény gyakorlatilag érzéketlen az irreverzibilis szorpció változására. A legnagyobb érzékenységi érték is 0,09 9000 másodpercnél. Ez azt jelenti, hogy az irreverzibilis szorpció állandó 1 %-os változása a függvény értékében 0,09 %-os változást okoz. A görbe illesztéses paraméter meghatározás során ez olyan problémát okozhat, hogy az irreverzibilis szorpció állandó értéke tág intervallumon változva is hasonlóan jó illesztést ad eredményül, szemben az impulzus teszttel. Ez utóbbi az irreverzibilis szorpcióval szemben mutatott nagyobb érzékenysége miatt pontosabb illesztést tesz lehetővé, ami pontosabb eredményre vezet. Ugyanakkor azt is figyelembe kell venni, hogy a nagyobb paraméter-érzékenység nagyobb hiba-érzékenységet is hordoz magában, mert ha egy paraméter jobban változtatja a végeredményt, akkor a benne rejlő hiba is jobban torzítja azt. Viszont úgy gondolom, hogy az alkalmazott módszer esetében ennek nincs jelentősége, mert körülbelül 120 mérési pontra illeszti a program az adott függvényt, tehát sok pont figyelembe vételével számíthatódnak a paraméterek, így az egyes mérési eredményekben jelentkező pozitív és negatív hibák kioltják egymás hatását.

8 VÍZKÉMIAI VIZSGÁLATOK

8.1 Irodalmi áttekintés

A bányászatban a külszíni fejtés az egyik leggyakrabban alkalmazott művelési mód abban az esetben, ha a termelni kívánt érc a felszín közelében helyezkedik el és az egységnyi kőzetből kitermelhető mennyisége kicsi (Castendyk, et al., 2015). A kitermelés sok esetben nagyobb mélységeket is érint, ahol a felszín alatti vizek már megghiúsítanak a bányászatot, ezért kutak, szivattyúk telepítésével víztelenítik a munkagödröt. A bányászat végeztével ezt a víztelenítő folyamatot is befejezik, melynek következtében a külszíni fejtés gödre a csapadékból, a felszíni és felszín alatti vizekből feltöltődik és bányató jön létre.

Ezek a bányatavak általában nagy környezeti kockázatot jelentenek, mivel a vizüket magas fémion- és szulfáttartalom, valamint a savas kémhatás jellemzi (Eary, 1999). Annak érdekében, hogy megértsük a tóban zajló térbeli és időbeli vízkémiai változásokat, s mivel mesterséges bányatavakról van szó, nem elég a limnológiai folyamatok ismerete, de mellette a hidrogeológiai és geokémiai folyamatok ismerete is szükséges (Bowell, 2002). Ezek együttesen a bekövetkező változások előrejelzésében is segítenek. A következőkben a Rudabányai-bányató vízminőség monitoringját és annak eredményeit fogom bemutatni.

8.1.1 Tavak rétegződése

A víz egyik különleges tulajdonsága, hogy a sűrűsége - a legtöbb folyadékkal ellentétben - nem monoton nő a hőmérséklet csökkenésével, így a sűrűsége maximumát nem közvetlenül a fagyáspontja ($T = 0\text{ °C}$) előtt éri el, hanem a 4 °C -on (Lakatos, 2014). A tavak vizének rétegződésére ez a sűrűség anomália ad magyarázatot.

A tavak rétegződését, annak időszakos változását és az eszerinti első csoportosítást Forel (Forel, 1895) írta le, viszont a limnológiában jelenleg használt átkeveredési viszonyok szerinti csoportosítást Hutchinson és Löffler (Hutchinson & Löffler, 1956) dolgozta ki.

8.1.1.1 Természetes tavak rétegződése

A tavak rétegződésének és keveredési mechanizmusának bemutatására egy mérsékelt övi tavat választottam, mert a Rudabányai-tó is ebbe a kategóriába tartozik. Tél végén, tavasz elején a napi átlagos léghőmérséklet emelkedése következtében a tavat borító jégpáncél folyamatosan elvékonyodik, majd teljesen elolvad. Ebben a tél végi kiindulási állapotban a tó fenék közeli rétegében a víz hőmérséklete 4 °C (7. ábra In: (Wetzel, et al., 1972)) és a felszín felé haladva csökken. A felső rétegek folyamatos felmelegedése következtében kialakul egy állapot, amikor a vízoszlop teljes magasságában 4 °C -os, tehát megszűnik a rétegződés. Ebben az állapotban a szelek képesek teljesen átkavarni a tó vizét és keveredésben is tartani, mivel minden réteg egyforma sűrűségű (Padisák, 2005). Amíg néhány foknál nincs nagyobb hőmérséklet differencia a tóban az alsóbb és a felsőbb vízrétegek között, addig ez a keveredés fennáll. Tavasszal, mikor beköszöntenek a napsütéses, melegebb napok, a tó felsőbb rétegei intenzívebben melegednek fel és jelentős hőmérsékletbeli különbség alakul ki a felső és alsó rétegek között, ami sűrűségbeli különbség kialakulásával is együtt jár. Ez a sűrűségkülönbség ilyenkor már viszont olyan nagy,

hogyan a szelek, amik korábban keveredésben tartották az egész vízoszlopot, nem tudják áttörni a nagy sűrűségű alsó réteg határát csak a felső, meleg, kis sűrűségű réteget tudják mozgásban tartani.

A kialakult 3 rétegnek a neve a szakirodalomban, fentről lefelé haladva: epilimnion, metalimnion és hipolimnion (Wetzel, 2001). A felső melegebb epilimnion és a hideg hipolimnion között helyezkedik el a metalimnion, a váltó réteg, amit meredeken csökkenő hőmérsékleti gradiens jellemez (Padisák, 2005). Bár a szél keverő hatása nem érvényesül a hipolimnionban, mégis a nyár előre haladtával képes a metalimniont mélyebbre nyomni, így csökkentve a hipolimnion vastagságát.

Ősszel, a felszínen lehűlő és nagyobb sűrűséget nyerő vízréteg lesüllyed, összekavarodik az epilimnion és metalimnion melegebb rétegeivel, lehűtve azokat. Az ismétlődő hűlés, lesüllyedés következtében az epilimnion folyamatosan vastagszik. Végül megint kialakul a vízoszlopban a hőmérsékleti és sűrűségbeli homogenitás, ami ismét a teljes keveredés lehetőségét teremti meg. A levegő tovább hűlésével a víz hőmérséklete eléri a 4 °C-ot, mely hőmérsékleten már gyorsan ki tud alakulni a felszíni jéghártya szélmentes, fagyos éjszakákon. A jég borítása alatt ezután inverz hőrétegzettség alakul ki, mely során a 0°C-os felszíntől lefelé haladva nő a víz hőmérséklete a tó fenekén nyugvó 4°C-os rétegig. Ez az állapot a jég olvadásáig marad fenn, ahonnan a bemutatott ciklus újraindul (Wetzel, 2001).

8.1.1.2 Bányatavak rétegződése

A bányatavakat általában nagy összes oldott anyagtartalom (TDS) jellemzi a speciális geokémiai környezetük miatt. Ennek koncentrációja, hígulása az egyes rétegekben ugyanúgy szerepet játszik a sűrűségkülönbség által vezérelt keveredési folyamatokban, mint a hőmérséklet változás által indukált. Tavaszi hóolvadáskor nagy mennyiségű víz jut a tavakba a vízgyűjtőről, felszíni lefolyásként, aminek az oldott anyagtartalma kisebb, mint a tóban lévő vízé. Ez a felső rétegekben hígulást okoz, és hőmérséklet-változás nélkül alakít ki rétegződést. A másik tipikus folyamat a nyári intenzív párolgás által bekövetkező koncentráció, sűrűség növekedés a tavak felszínén. Emiatt nyár végén, ősszel a keveredési folyamatok már az előtt beindulnak, hogy a felső réteg hőmérséklete az alatta fekvő réteg hőmérséklete alá csökkenne, ugyanis a felső réteg párolgás miatti sűrűség növekedése beindítja (Bowell, 2002).

Azokban a bányatavakban, ahol az oldott anyagtartalom jelentős mélységbeli növekedése tapasztalható, hosszú idejű vagy állandó rétegzettség alakulhat ki. Állandósult réteg alakulhat ki, ha a bányató hipolimnionjában lévő szerves anyag mennyisége meghaladja a lebontáshoz szükséges oldott oxigén mennyiségét. Ennek következtében anoxikus környezet jön létre, mely lehetőséget teremt a vas-hidroxid visszaoldódására, ami tovább növeli az oldott anyagtartalmat a tó alján.

Azokban a tavakban, ahol lehetőség van a hipolimnion ilyen hosszú távú, állandósult kémiai rétegződésére, ott kialakul e réteg és a metalimnion között egy váltóréteg, melyben a tó alja felé haladva hirtelen oldott anyagtartalom növekedés tapasztalható. Ezt a váltóréteget kemoklinnek nevezik, az alatta nyugvó vízréteget pedig monimolimnionnak. Ezekben a tavakban az őszi-téli keveredés már sok esetben nem is érinti ezt a monimolimniont, csak az epilimnionra és az alatta fekvő metalimnionra korlátozódik. Mindeközben a monimolimnion oldott anyagtartalma csak

tovább nő, a réteg stabilitása tovább erősödik, mert folyamatosan oldja a mélybe süllyedő vas-hidroxidot (Bowell, 2002).

8.1.2 A rétegzettség típusai

A tavak keveredés szempontjából három csoportban sorolhatók: soha nem keverednek fel teljes mélységükben (*amiktikus*), a keveredés a víztest egy részét érinti (*meromiktikus*), különböző gyakorisággal teljesen felkeverednek (*holomiktikus*) (Padisák, 2005).

A tavak főbb rétegzettségi típusait a **8-1. ábra** segítségével tekinthetjük át és érthetjük meg könnyen. A felállított kategóriák alapja az átkeveredés gyakorisága. A folyamat mozgatórugóját a 8.1.1.1 fejezetben már bemutattam, hogy egyes tavakban ez hogyan tud lejátszódni, az több tényező függvénye, mint például a fenék mélység, vízfelület nagysága és a szélnek való kitettség, stb..

Meleg éghajlaton a tavakat nem borítja jég a téli időszakban. Az átkeveredés gyakorisága alapján három kategória különíthető el: *a meleg, egyszer átkeveredő (monomiktikus)*; *a diszkontinuus és kontinuus, meleg, többször átkeveredő (polimiktikus)* (Padisák, 2005).

A *meleg, egyszer átkeveredő* tavak az északi és déli mérsékelt öv között helyezkednek el. A meleg évszakban stabil rétegződés alakul ki bennük, viszont a hideg évszakban a teljes felkevertség állapotában vannak.

A *diszkontinuus és a kontinuus, meleg, többször átkeveredő* tavak általában a trópusokon találhatók, sekélyek, vagy a nagyobb mélységük ellenére szeles vidéken fekszenek (Padisák, 2005). Előbbi típus esetében a rétegződés napokig, hetekig fennáll, viszont átkeveredése évente kettőnél többször történik. Utóbbi típust rövid felmelegedési és rétegződési periódusok jellemzik, melyek néhány óránál alig tartósabbak, ezért naponta átkeverednek. Ebből adódóan a folyamatos (kontinuus) kevertség állapotában vannak (Wetzel, 2001).

Azokat a tavakat, melyeken jégborítás jön létre a hideg időszakban, az átkeveredés gyakorisága szerint a következő öt csoportban sorolhatjuk: *nem átkeveredő (amiktikus)*; *hideg, egyszer átkeveredő (monomiktikus)*; *kétszer átkeveredő (dimiktikus)*; *a diszkontinuus és kontinuus, hideg, többször átkeveredő (polimiktikus)* (Padisák, 2005).

A *nem átkeveredő* tavakat állandóan jég borítja, így a szél átkeverő hatása nem érvényesülhet.

A *hideg, egyszer átkeveredő* tavakat az év jelentős részében jégtakaró borítja, ami a meleg évszakban felolvad. Ebben az időszakban is a hőenergia inkább a jégtakaró felolvasztásra fordítódik, mintsem a víz melegítésére, ezért a tó vízének hőmérséklete 4 °C körül alakul. Ekkor adódik lehetőség az évben egyszer az átkeveredésre (Padisák, 2005).

A *kétszer átkeveredő* tavak a hűvös mérsékelt övben találhatók. Évente két alkalommal, tavasszal és ősszel keverednek át a téli inverz és a nyári „normál” rétegződés után (Wetzel, 2001).

A *diszkontinuus és kontinuus, hideg, többször átkeveredő* tavak az északi és déli mérsékelt övben jellemzőek és évente kettőnél több alkalommal átkeverednek. Ennek két oka lehet, a kis fenékmélység és/vagy a szélnek való kitettség (Padisák, 2005). Előbbi típus jellemzője, hogy a meleg évszakban rétegződés alakul ki benne napokra, hetekre, ami aztán rendszertelen időközönként átkeveredik. Utóbbi típusban folyamatos átkeveredés jellemző, amit legfeljebb egy egynapos rétegződés szakíthat meg (Wetzel, 2001).

8.1.3 Tavak vízminőség elemei

8.1.3.1 Általános környezeti állapotjelzők

Az általános környezeti állapotjelzők alatt egy vízminta pH, Eh, EC, DO és hőmérséklet paramétereit értjük. Ezek meghatározásánál törekedni kell arra, hogy in situ, a helyszínen történjen, ugyanis a mintavétel során a fizikai-kémiai körülmények megváltozhatnak (pl. nagyobb mélységből felszínre hozott vízminta esetén), ami hatással lehet a vízminta összetételére is. A széndioxid kigázosodása az egyik jelenség, ami növeli a pH-t, mellette csökkenti az oldott kalcium tartalmat, mert kalcium-karbonát kicsapódást eredményez, a csapadékképződés pedig csökkenti a minta fajlagos vezetőképességét. Másik jelenség a vas(II), hidrogén-szulfid oxidációja, mely leggyakrabban oxigén beoldódás miatt következik be a felszínre hozott mintában. Előbbi esetében az oldott vas(II) FeOOH formájában kicsapódik, az utóbbi jelentősen megváltoztatja a minta pH-ját (Appelo & Postma, 1996). Az in situ mérések fontosságát és az állapotjelzők összefonódását ez a néhány példa is jól szemlélteti.

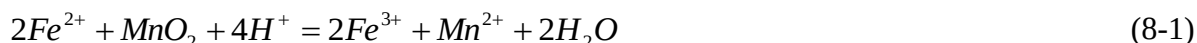
Kémhatás-pH

A felszíni, felszín alatti vizekben a pH változását számtalan geokémiai és biokémiai folyamat befolyásolja (Kresic, 2006). Ismerete azért nélkülözhetetlen, mert kritikus paraméter az ásványfázisok telítettségi állapotának számítása során (Appelo & Postma, 1996).

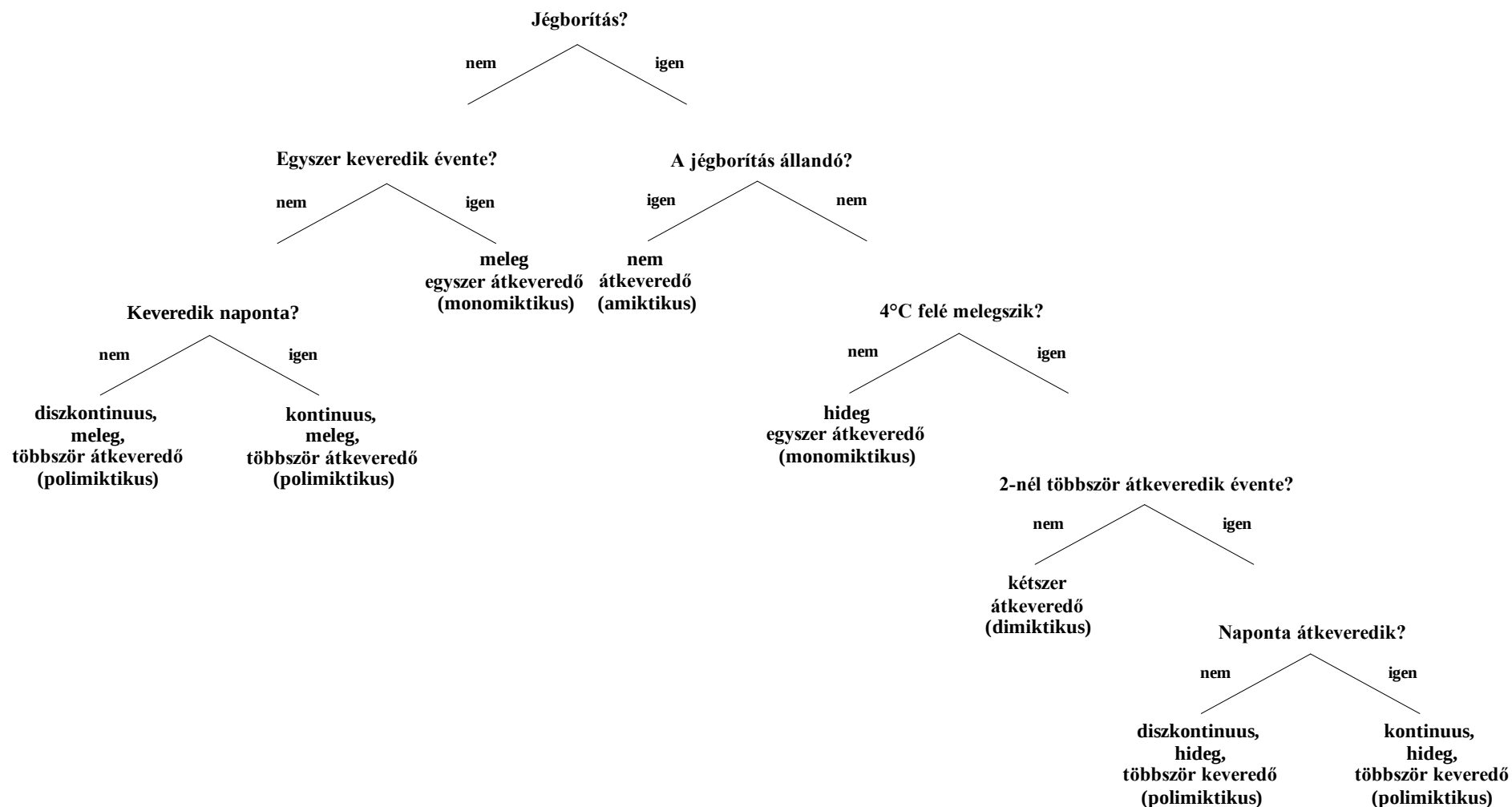
A hidrogén ion aktivitás, vagy más néven pH érték a vizek egyik legáltalánosabb kémiai jellemzője (Kresic, 2006), mely megmutatja a protont leadni képes (sav), valamint a protont felvenni képes (bázis) komponensek koncentrációinak viszonyát (Lakatos, 2014).

Redoxpotenciál-Eh

A redoxpotenciált a felszíni és felszín alatti vizekben végbemenő redukciós és oxidációs folyamatok, redox reakciók alakítják. Redox reakció során az egyik atom vagy ion elektront ad le egy másik atom vagy ion számára (Sharma & Reddy, 2004). Az oxidálódó partner adja le az elektront, ennek következtében oxidációs száma nő, a redukálódó partner pedig felveszi az elektront, így az oxidációs száma csökken. A folyamat jobban áttekinthető a (8-1). példa egyenlet alapján.



A folyamatban a Fe(II) elektront ad át a mangán-oxidnak, mely során a Fe(II) oxidálódik és az oxidációs száma Fe(III)-ra nő, ezzel együtt a Mn(IV) redukálódik, az oxidációs száma Mn(II)-re csökken. A Fe(II) redukálószerként, a mangán-oxid pedig oxidálószerként működött a reakcióban. Előbbit szokták elektron donorként, utóbbit elektron akzeptorként is hívni (Appelo & Postma, 1996).



8-1. ábra A tavak fő rétegzettségi típusai (szerk. Padisák, 2005 alapján)

Egy adott víz redoxpotenciálján azt a potenciálkülönbséget értjük, ami egy a vizsgált vízbe merülő inert elektróda (pl. platina) és egy standard hidrogénelektroda között alakulna ki (Percsich, 2005). A redoxpotenciál mérésekben mindig a standard hidrogénelektroda a viszonyítási alap, mert ebben az esetben a Nernst egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik (Appelo & Postma, 1996):

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (8-2)$$

ahol E_0 a normálpotenciál, R az egyetemes gáz állandó, T hőmérséklet °K-ben, n az átadott elektronok száma, F a Faraday állandó, az $[ox]$ és $[red]$ pedig az oxidált és a redukált vegyületek koncentrációja mol/dm³-ben kifejezve.

A kémhatás és a redoxpotenciál együtt meghatározza egy fémion stabil, illetve lehetséges formáját egy adott oldatban. Éppen ezért fontos paraméterek a későbbiekben bemutatott kémiai egyensúly számításokban. Azokat a grafikonokat, amelyek az Eh és a pH függvényben szemléltetik egy elem formáját, Eh -pH diagramnak vagy Pourbaix diagramnak nevezzük (Lakatos, 2014).

Fajlagos vezetőképesség-EC

Egy vízminta fajlagos vezetőképességét a benne oldott összes szervesetlen anyag alakítja ki. Minél több oldott anyag van egységnyi vízben a fajlagos vezetőképessége annál nagyobb. Mérése során két 1 cm² felületű egymástól 1 cm távolságban lévő elektróda közötti víz elektromos ellenállását határozzuk meg, melynek a reciprokat véve a fajlagos vezetőképességet kapjuk eredményül (Percsich, 2005).

Oldott oxigén tartalom-DO

Az oldott oxigéntartalom a vízben uralkodó aerob vagy anaerob környezetről ad információt. A légkörrel kapcsolatban álló víztest egyensúlyi koncentrációban tartalmazza az oxigént, melynek mennyiségét a nyomás, hőmérséklet és sótartalom befolyásolja. Mivel sok tényezőnek függvénye a víz oldott oxigén koncentrációja, ezért a víz minőségbeli megítélését egyszerűbbé teszi, ha a mennyisége telítettségi százalékban van kifejezve. Ebben az esetben az adott körülmények között maximálisan mérhető oldott oxigén mennyiséghez viszonyítják a ténylegesen mért értéket. Az így megadott oxigén mennyiség a víz biokémiai állapotát jellemzi és a 100 %-os telítettségtől való pozitív, illetve negatív eltérés, a vízben lévő oxigént termelő szervezetek, illetve az azt fogyasztó, bomló szerves anyagok jelenlétéről ad információt (Percsich, 2005).

Hőmérséklet-T

A hőmérséklet alapvető fizikai paraméter, lényegében a közeg hőállapotának jellemzésére létrehozott numerikus skála, ami a közeg, jelen esetben a víz számos más fizikai, kémiai paraméterét befolyásolhatja. Esetemben például a tavak évszakos változásának nagy hajtómotorja, de ismerete a kémiai egyensúly számítások során is nélkülözhetetlen.

8.1.3.2 Sótartalom (szalinitás)

A víz nagy dielektromos állandójából adódóan remekül oldja a poláros ionokat és molekulákat (Padisák, 2005). A felszín alatti és a felszíni vizekben oldott fő kationok egymáshoz viszonyított általános mennyiségüket is tekintve a $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, míg a fő anionok a $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Ezek adják a vízkémiában oly gyakran használt összes oldott anyagtartalom (TDS) [mg/dm^3] mennyiségének jelentős részét (Wetzel, 2001). Mellettük persze megjelenhetnek más ionok is a vízben, mint pl. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} vagy NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , hogy ne csak a kationokat említsük. Viszont ez utóbbiak koncentrációja csak nagyon különleges körülmények között lehet magas, pl. a savas bányavizekben, szerves anyag szennyezések miatt stb. (Kresic, 2006; Wetzel, 2001).

A fő kationok és anionok állandóságuk, változékonyságuk szempontjából a dinamikus és konzervatív ionok csoportjára oszthatók. A konzervatív ionok koncentrációját a biológiai használat vagy az ahhoz kapcsolt változások a felszíni vizekben csak minimálisan befolyásolják. Ellentétben a dinamikus ionokkal, melyek koncentrációját a metabolizmus erősen befolyásolja. Előbbi csoport tagjai a magnézium, nátrium, kálium és a klorid, utóbbi csoportba a kalcium, bikarbonát-karbonát és a szulfát tartozik (Wetzel, 2001). Ezek figyelembe vétele a tavakban lezajló folyamatok értelmezése során fontos.

A víz oldott anyag tartalma már a földet érő csapadékban sem nulla, mert az esőcseppekbe szilárd anyagok, gázok oldódnak a légkörből. A földet érést követően ez az oldott anyag mennyiség jelentősen megnő, ahogy a víz kapcsolatba kerül a fizikailag, kémiailag málló kőzetekkel (Wetzel, 2001). A kőzeteken keresztül szivárgó víz iontartalmát négy folyamat befolyásolja, melyek az oldódás, az oxidáció-redukció, a hidrogénion aktivitás és a komplexképződés (Gorham, 1961).

Az oldódás alatt a hidrolízissel, savas mállással nem járó oldódást értjük, ami főként az oldható sókban gazdag üledékes kőzetekben játszódik le. Ilyenkor a kőzeten keresztül szivárgó víz nátrium-, kálium- és kloridion tartalma növekszik meg (Gorham, 1961).

Az oxidáció-redukció főleg a kőzet vas, mangán, kén, nitrogén, foszfor és szén vegyületeit érinti. Alapvető példa erre a vas-szulfid oxidációja, melynek bomlása a vizek szulfáttartalmának legfőbb forrása. Az oxidáció során keletkező kénsav további ásványok oldódását is lehetővé teszi növelve az oldat sótartalmát (Wetzel, 2001).

A hidrogénion aktivitása a vízben lévő szénsav disszociációjából ered, ami a kőzetek kémiai mállásának legfőbb oka (Wetzel, 2001). A víz szénsav tartalma a szén-dioxid légköri nyomásával egyensúlyban van. A légkört alkotó gázok közül a szén-dioxid azért különbözik, mert nemcsak fizikailag, de kémiailag is oldódik a vízben (Lakatos, 2014). Az intenzív mikrobiális talajélet miatt a talajlevegőben magasabb a szén-dioxid parciális nyomása, ezért a talajoldat szénsav tartalma is nagyobb. Hogy mennyire is meghatározó a szénsav a kőzetek mállásában, az már csak abból is megfigyelhető, hogy a legtöbb felszíni, felszín alatti víz összetételében a bikarbonát a meghatározó anion (Gorham, 1961). A szénsav oldó hatása magával hozza egyéb ionok koncentrációjának növekedését is, mint a kalcium vagy a magnézium.

Komplexképződés során az ionok kelátokat képezve válnak le a kőzetről. Ezek a kelátligandumok általában összetett szerves molekulák, melyek két vagy több kötést alakítanak ki

a központi atommal, így akadályozva meg, hogy az más ionnal is összekapcsolódjon (Gorham, 1961). Ennek eredményeképp az ion stabilitása megnő az oldatban, hovatovább némely fémion oldhatósága még jelentősen meg is növekedhet (Lakatos, 2014).

A kémiai mállás folyamatai után a talajoldatba került ionok vagy oldva maradnak, vagy ideiglenesen (reverzibilisen) megkötődhetnek a talajkolloidok felszínén. Az erre vonatkozó törvényszerűségeket Stefanovics (1992) részletesen tárgyalja.

A tavak sótartalmát jelentősen befolyásolja, hogy a vízgyűjtőről befolyó víz felszíni lefolyásként, vagy a kőzetrétegeken keresztül szivároghat a tóba, ugyanis az utóbbi sótartalma jelentősen nagyobb (Wetzel, 2001).

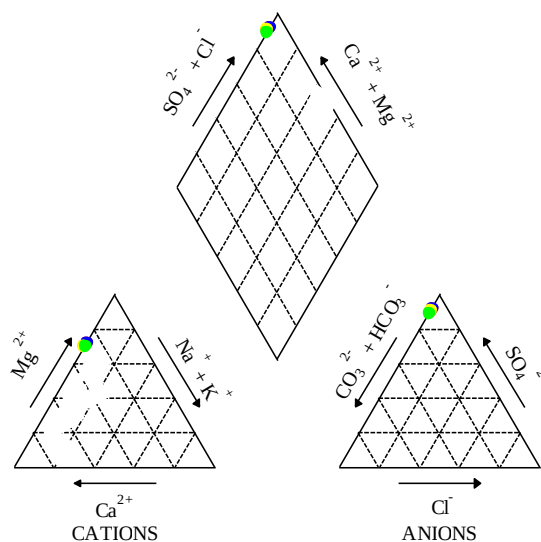
8.1.3.3 Vízkémiai elemzés megjelenítése, víztípus

Egy vízminta kategorizálása mindig a fő kationok és anionok alapján történik. Különböző víztípusok grafikus megjelenítésére és értékelésére már több módszer is született pl. a Maucha diagram, Piper diagram, vagy a Stiff diagram.

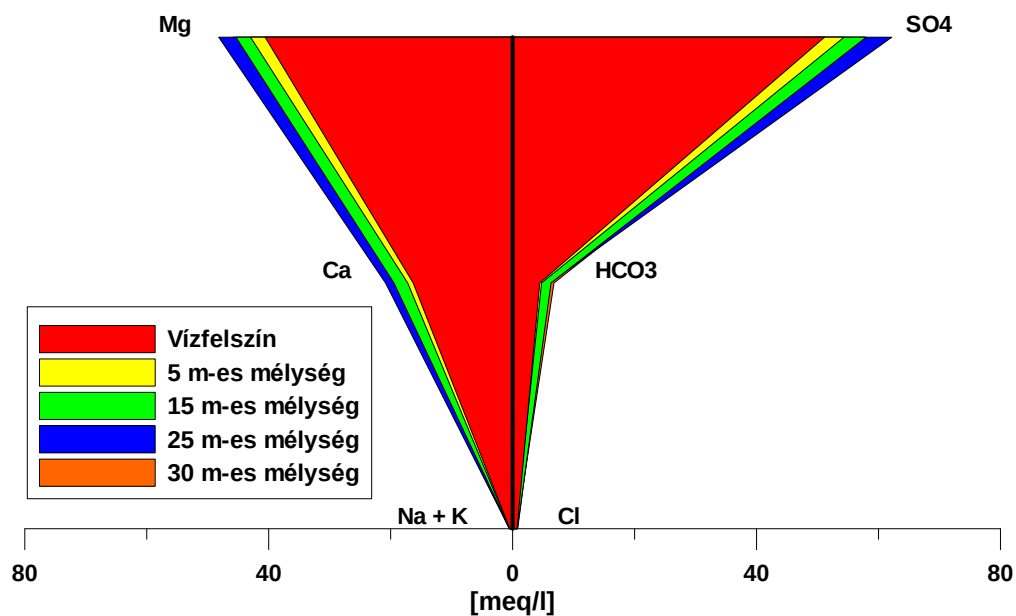
A Piper diagram (**8-2. ábra**) két darab háromszögdiagramból áll, külön egy a kationok és egy az anionok ábrázolására, melyek egy rombusz alakú diagramot fognak közre. A kation (Ca, Mg és Na+K) és anion ($\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$, SO_4 és Cl) háromszögdiagramokban a minta helye az alapján számítható, hogy az összegzett milliekvivalens tömeget hány százalékban alakítja az egyes ion, vagy ioncsoport. A két háromszögdiagramból már kiolvasható a víztípusa, de azt hagyományosan a középső rombusz elembe felvetítve szokták meghatározni. Az ott elfoglalt helye egyértelműen azonosít egy adott víztípust (Kresic, 2006). A diagram előnye, hogy egy grafikonon belül egyszerre több minta is megjeleníthető, összehasonlítható.

A Stiff diagram (**8-3. ábra**) egy olyan Descartes-féle koordináta rendszer, melyben az abszcissza tengelyen pozitív irányba a kationok, míg negatív irányba az anionok milliekvivalens/liter koncentráció értékei, az ordináta tengelyen pedig az összetartozó kation-anion párok vannak ábrázolva, meghatározott sorrendben. A sorrend miatt egy adott víztípusra, mindig hasonló torzulású poligont fog eredményül adni, így adva lehetőséget a víztípusok összehasonlítására (Appelo & Postma, 1996).

Maucha-féle diagramot ugyan nem használtam a munkám során, de magyar vonatkozása miatt mindenképpen szeretném megemlíteni a módszerek között. A diagram egy 200 mm^2 alapterületű szabályos tizenhatszögből indul ki, ami a szerkesztett csillag diagram alapja. Ezt hosszában kettéosztva a baloldalon szokták a kationokat, jobboldalon pedig az anionokat ábrázolni. A kettéosztott poligon egyik felének területe pontosan 100 mm^2 , ami az adott oldalon összegzett ionok milliekvivalens/liter koncentráció 100 %-nak felel meg, tehát 1 mm^2 az 1 ekvivalens százaléknak felel meg. Az összetartozó ionok százalékos megoszlása alapján a területekből már számítható az adott ionra vonatkozó deltoid átlója, melyeket az összes anionra és kationra kiszámolva, kialakítják az adott víztípusra jellemző csillag diagramot (Broch & Yake, 1969).



8-2. ábra A 8-as mintapont felszíni, 5 m, 15 m, 25 m és 30 m-es mintáinak elhelyezkedése a piper diagramban a 2015. áprilisi mérés eredményei alapján

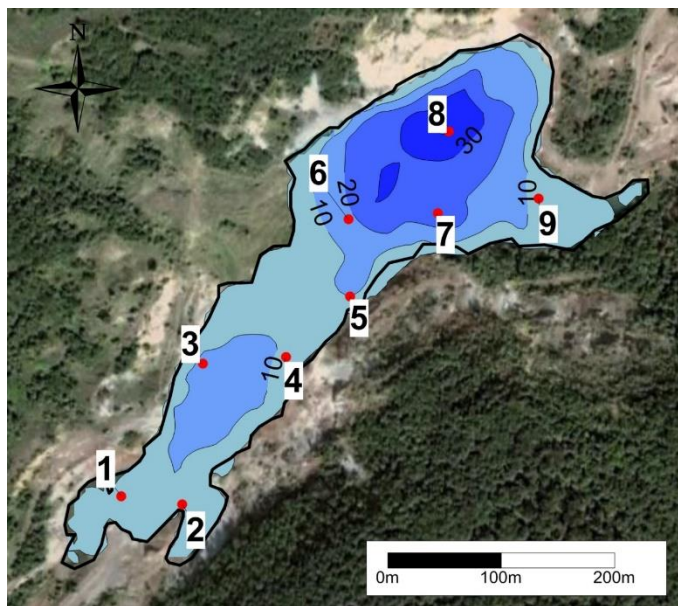


8-3. ábra A 8-as mintapont felszíni, 5 m, 15 m, 25 m és 30 m-es mintáinak ábrázolása stiff diagramban a 2015. áprilisi mérés eredményei alapján

8.2 Anyag és Módszer

8.2.1 Mintavétel

A mintavételeket az MSZ ISO 5667-4:1995 *Vízminőség. Mintavétel. 4. rész: Útmutató a természetes és a mesterséges tavakból végzett mintavételhez* című szabványban leírtak figyelembe vételével terveztem meg, amit a következőkben röviden összefoglalnék. A tó területén több pontból vettem mélységi szelvény mintát (definíció: meghatározott helyen, különböző mélységekből vett minták sorozata). A szabvány alapján nagy hangsúlyt fektettem a mintavételi helyek kiválasztására. Bonyolult partvonalú tavakban nagy horizontális heterogenitás alakulhat ki, ezért több mintavételi helyet kell kijelölni. A Rudabányai-tavat nem jellemzi bonyolult partvonal, ezért 9 darab



8-4. ábra A mintavételi pontok és a tó fenékmélység változása

mintavételi helyet jelöltem ki, melyek a tó teljes területét lefedik (8-4. ábra, 15. melléklet). Navigációs eszközöket használtam, hogy mindig, ugyanabból a pozícióból vegyem a mintákat. A mintavételek gyakoriságánál figyelembe vettem a tó vízminőségének szezonális változását, a szabvány ajánlása szerint 1 hónapos mintavételezési időközöket vettem fel. Ismert jelenség még a tavak napszakonkénti változása, ezért a mintavételeket, az eredmények összehasonlíthatósága végett ugyanabban a napszakban végeztem el, délelőtt.

A mintavételhez egy saját készítésű lopó mintavevőt használtam, ami a nem izokinetikus (definíció: a víz eltérő sebességgel lép be a mintavevőbe, mint a környező vízfolyás, víztest áramlási sebessége), lopó mintavevők közé sorolható. A módszer működésének lényege, hogy egy kihúzható dugóval zárjuk le a műanyag mintagyűjtőedényt, majd két különálló kötélen leengedjük a súlyozott palackot és a dugót is. A kívánt mélységben kihúzzuk a dugót, melynek következtében beáramlik a víz és a palackban úszó, levegővel teli műanyaggömb a vízszinttel együtt felemelkedik, majd a feltöltődés után zárja a palack nyakát. Kiemelés során a mintatartó rekeszbe fentebbi rétegből nem juthat be víz, így a minta pillanatnyi, diszkrét mintának tekinthető (8-5. ábra).

A mintavevővel felszínre hozott minták további kezelését az MSZ EN ISO 5667-3:2004 *Vízminőség. Mintavétel. 3. rész: A vízminták tartósításának és kezelésének irányelvei* (ISO 5667-3:2003) című szabvány, valamint Appelo és Postma (Appelo & Postma, 1996) könyvének *Field analysis and sample conservation* című fejezete alapján végeztem. Az általam vizsgált kémiai összetevőkre vonatkozó kezelési útmutatást a 14. mellékletben foglaltam össze. A szabvány alapján a mintavételi edények teletöltésével csökkentettem a minta gázfázissal való érintkezést,

hogyan elkerüljem például a vas (II) oxidálódását és kicsapódását. A vett mintákat még a mintavétel helyén fedett, olvadó jéggel töltött hűtőtásákba helyeztem.

8.2.2 Minták elemzése

8.2.2.1 Helyszíni mérések

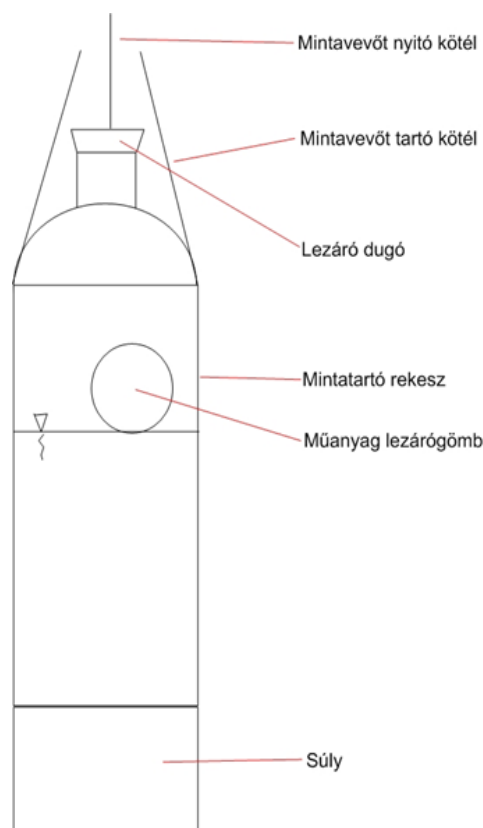
Az általános környezeti állapotjelzőket (pH, redoxpotenciál, oldott oxigén, vezetőképesség és a hőmérséklet) a mintavételek alkalmával a helyszínen határoztam meg egy Hach HQ40d típusú multiméterrel, melynek kalibrációját minden terepi mérés előtt magam ellenőriztem.

8.2.2.2 Laboratóriumi mérések

Az összes oldott anyagtartalmat 100 cm^3 vízminta bepárlásával határoztam meg, ami pontosabb, mint a fajlagos vezetőképességből történő számítás.

A makro- és nyomelemek mennyiségét egy UniCam 929 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztam meg. Egy alkalommal ellenőrző mérés is készült egy ICP-AES készülékkel. Az atomabszorpciós mérések esetében figyelembe vettem az esetleges interferenciák lehetőségét is és kezeltem is azokat. A kalcium koncentrációját levegő-acetilén lángban határoztam meg. Ez, szemben a dinitrogén-oxid-acetilén lánggal, több interferenciára ad lehetőséget a mérés során, ami a vízminták magas szulfát tartalma miatt fenn is áll. Viszont ez a probléma könnyen megoldható 10 g/l lantán oldat mintához adásával, amit én is alkalmaztam és lantán-kloridból állítottam elő (Welz & Sperling, 1999). A nátrium és a kálium koncentráció mérése során az okoz problémát, hogy levegő-acetilén lángban ezek jelentősen ionizálódnak az atomizálódás mellett. Ez a jelenség elnyomható a nátrium esetében 0,5 g/l cézium, a kálium esetében 1 g/l cézium oldat mintához adásával (Welz & Sperling, 1999). A cézium oldatokat cézium-kloridból állítottam elő. A magnézium esetében nem állt fenn semmilyen interferencia lehetősége, így nem volt szükség minta előkészítésre. A vas és mangán koncentráció meghatározásához sűríteni kellett a mintákat, mert a műszer érzékelési határa alatti koncentrációban voltak jelen. 200 ml mintához 2 ml salétromsavat adtam, hogy megakadályozzam a csapadékképződést a forralás során. A mintát körülbelül 20 ml-re, tized részére sűrítettem, de a pontos térfogatot a besűrített minták tömegéből számoltam vissza.

A karbonát és hidrogén-karbonát mennyiségét az MSZ 448/11-86-os szabvány alapján fenolftalein és metilnarancs indikátorokat alkalmazva, 0,1 mólos sósav oldattal titrálva határoztam meg. A kloridion mennyiségét az MSZ 448/15-82 szabvány alapján 100 g/l kálium-dikromát indikátor alkalmazva, ezüst-nitrát mérőoldattal határoztam meg. A minta szulfáttartalmának meghatározására egy HACH DR2000 spektrométert használtam, ami bárium-klorid reagens hozzáadásából képződött bárium-szulfát csapadékból határozza meg a szulfát mennyiségét.



8-5. ábra A Rudabányán használt vízmintavevő sematikus rajza

8.3 Eredmények

A monitoring során kiderült, hogy nincs szükség 9 mintavételi pontra, mert 10 m-es mélységig az oldott anyag mennyiségének változása kismértékű egy mélységi szelvényen belül és a 9 mintavételi pont közül 8 pontban 10 m-es vagy annál sekélyebb, 1 pontban pedig 30 m-es a vízmélység (8-4. ábra). Adott vizsgálati időpontban különböző mélységi szelvények között sem lehet számottevő eltéréseket tapasztalni 10 m-es mélységig, a tó horizontálisan homogénnek tekinthető egy adott mélységben. A sekély és mély részek összehasonlítására elegendő egy tetszőleges 10 m-es és a 30 m-es mélységű mintapont. A tóban zajló folyamatok leírására pedig elegendő a 30 m-es mélységű mintapontból szerzett információ.

8.3.1 A tó kémiai elemzése a nyári rétegződés során (2017.07.18) a 8. pontban

8.3.1.1 Általános környezeti állapotjelzők

Az általános környezeti állapotjelzők mérési eredményeit a 16. mellékletben foglaltam össze.

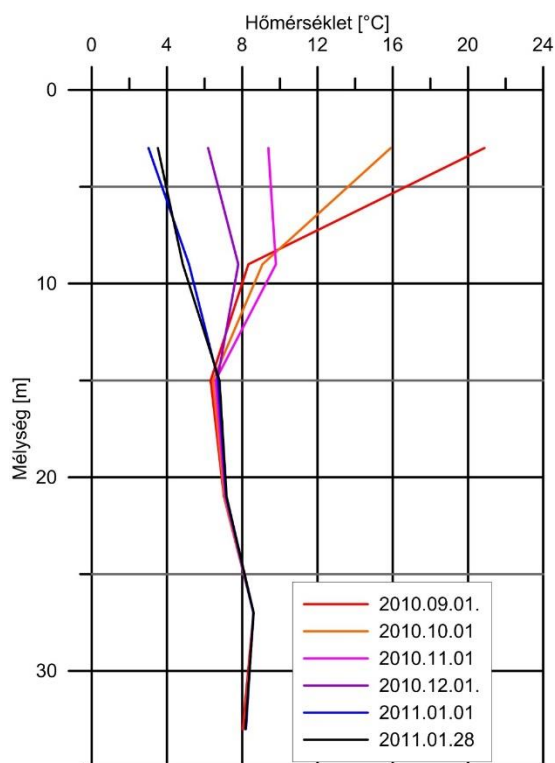
A hőmérséklet 4 m-es mélységig 24 °C körül változik, majd itt elérve a hőváltóréteg, a metalimnion tetejét, csökkenni kezd (8-7. ábra). Ezt a csökkenést az elején nagy hőmérsékleti gradiens jellemzi, 6 és 8 m között 3,75 °C /m, mely a hipolimnion tetejét elérve 12-13 m között már csak 0,2 °C /m, a hőmérséklet pedig 7,5-7,3 °C. Ettől mélyebben a hőmérséklet szinte már változatlan, 30 m-ig már csak további 1 °C -t csökken, arra az 5-8 °C körüli hőmérsékletre, ami szinte állandóan jellemzi a tó alsó rétegét (8-6. ábra).

A kémhatás a felszínen 8 körüli érték, a tófenéken pH 7,3-7,4 értékig csökken. A legnagyobb pH gradiens 12 és 16 m között tapasztalható (8-7. ábra).

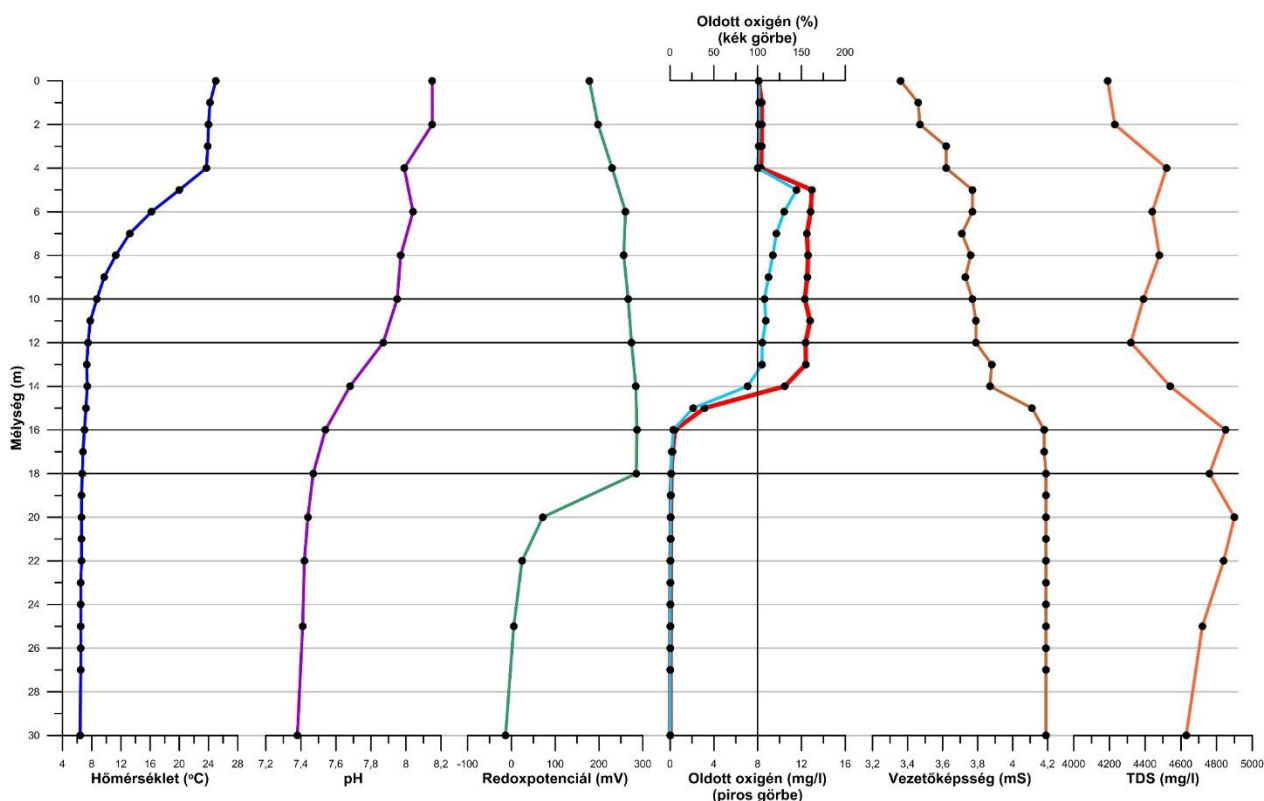
A redoxpotenciál a felszíni 160 mV körüli értékről kezdve folyamatosan növekszik a mélységgel 18 m-es mélységig, ahol még 280 mV, de 20 m-en már csak 70 mV, a tó alján pedig -10 mV (8-7. ábra).

Az oldott oxigén mennyisége addig a 4 m-es mélységig, ameddig a hőmérséklet nem változik, szintén változatlan. 5 m-es mélységben megnő és a metalimnion aljáig változatlan is marad, alatta csökkenni kezd és 16 m-en már alig kimutatható (8-7. ábra).

A vezetőképesség a felszíntől indulva folyamatosan növekszik, igazán nagy ugrást 14 és 16 m között mutat. Ugyanígy az összes oldott anyagtartalom is (8-7. ábra).



8-6. ábra Hőmérsékleti mélységi szelvény (Németh & Kovács, 2011)



8-7. ábra Általános környezeti állapotjelzők 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban

8.3.1.2 Kationok

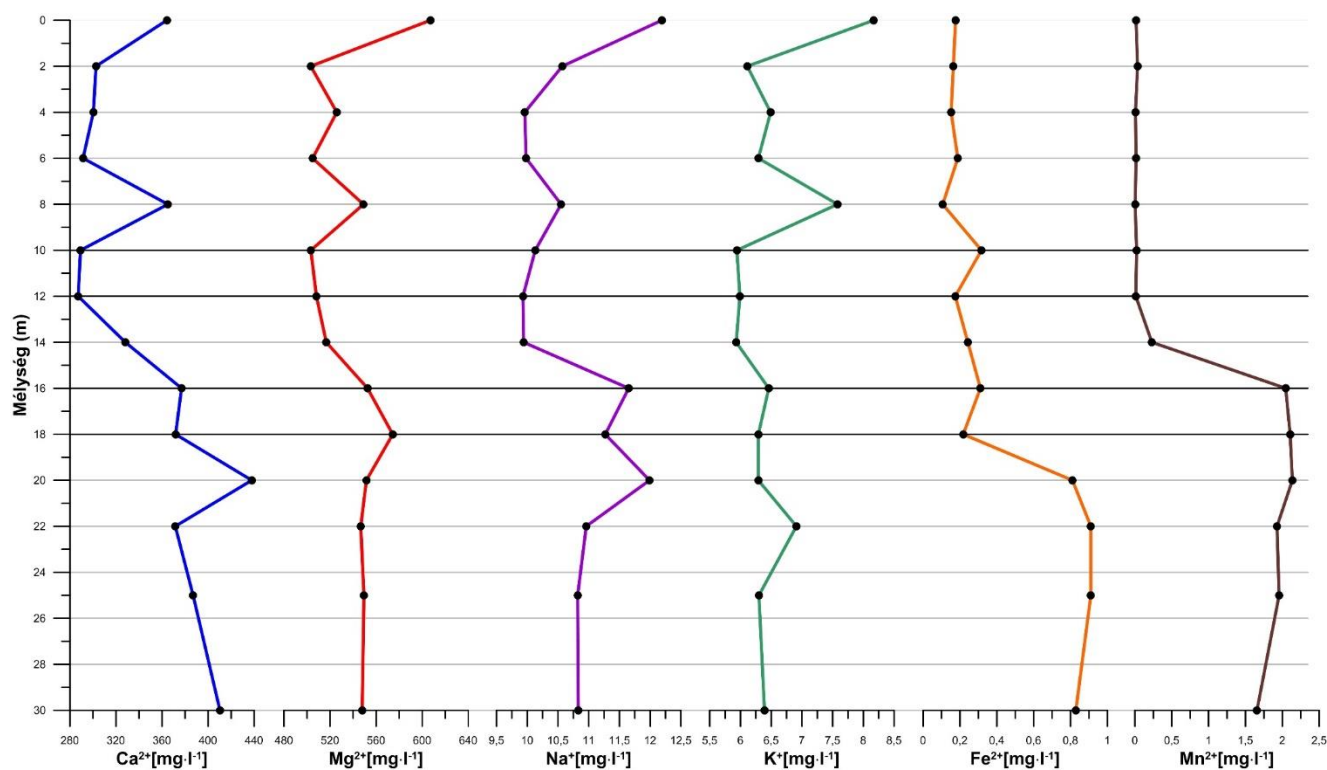
A kalcium és a magnézium koncentrációja egy átlagos felszíni állóvízhez viszonyítva meglehetősen magas (**8-8. ábra**), ennek oka a tó egyedi geológiai helyzete lehet. A vízminták stiff és piper diagramját tekintve a tó vize a magnézium-szulfátos víztípusba tartozik (**8-2. ábra, 8-3. ábra**).

A kalcium, magnézium, nátrium és kálium közül a kalcium mennyisége növekszik a legnagyobb mértékben a 12 m-es mélységtől kezdődően. Kisebb mértékű növekedés ugyanettől a mélységtől kezdődően a magnézium esetében is megfigyelhető ugyan, de akárcsak a nátrium vagy a kálium esetében, elhanyagolható. Nem így a vas, vagy a mangán, melyek koncentrációja a felszínhez közeli rétegekben közel 0 mg/l és eltérő mélységekben ugyan, de határozottan kimutatható koncentrációkban jelennek meg mélyebben (**8-8. ábra**).

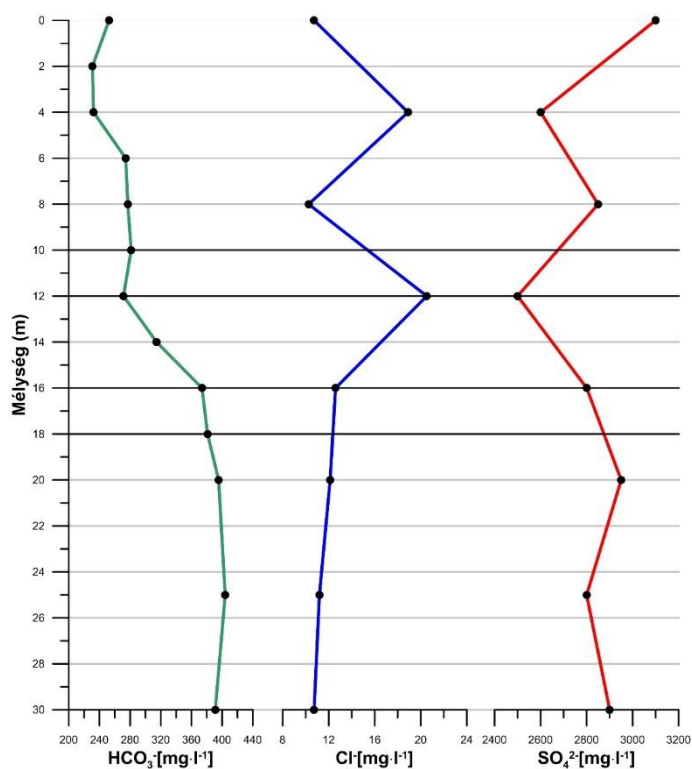
8.3.1.3 Anionok

A bikarbonát koncentrációja magas, a szulfát mennyisége viszont kiugróan magas egy átlagos felszíni állóvízhez viszonyítva (**8-9. ábra**). Ez szintén geológiai okokra vezethető vissza, mint a magas magnézium és kalcium koncentráció.

Anionok közül a bikarbonát mennyisége mutat látványos növekedést 12 m-től kezdődően. Ez ugyanakkor nem jellemző sem a szulfátra, sem a kloridra (**8-9. ábra**).



8-8. ábra Kation koncentrációk a 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban



8-9. ábra Anion koncentrációk a 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban

8.3.2 Kémiai egyensúly számítás

8.3.2.1 Oldott vas és mangán számítás

A PHREEQC nevű kémiai modellező program, 3.1.1-es verziójával számításokat végeztem a 2017.07.18-i mérés eredményeit felhasználva. Azt vizsgáltam ezzel, hogy a kémiai analízis során meghatározott oldott vas és mangán koncentrációk, melyek csak bizonyos körülmények között lehetnek oldott formában, megegyeznek-e a kémiai modellező program számításaival?

A vas és a mangán Pourbaix-diagramjai

A vas és a mangán oldott formába kerülése meghatározott redoxpotenciál és kémhatás mellett történhet meg. Ez látható a Pourbaix-diagramjaikon is (**8-11. ábra, 8-10. ábra**). A számítás során mind a vas, mind a mangán esetében egy Fémion-CO₂-H₂O rendszerre vonatkozó Pourbaix-diagramból indultam ki (Stumm & Morgan, 1996). A felszínen és a tó alján mért pH és Eh értékek alapján a vízben a vas fázisa a Fe(OH)₃, sziderit (FeCO₃) és a Fe²⁺ hármashatáron, a mangán fázisa a Mn²⁺ és a rodokrozit határon változik.

A vas Pourbaix-diagramjában a vas(II) és Fe(OH)₃ fázisok közötti határvonal egyenlete a következő egyenletből indul ki:



Ebből felírható,

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Fe(OH)}_3][\text{H}^+]^3[\text{e}^-]} \quad (8-4)$$

ahol K az egyensúlyi állandó. A Fe(OH)₃ és H₂O aktivitása definíció szerint egységnyinek tekinthető, így az (8-4). egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik:

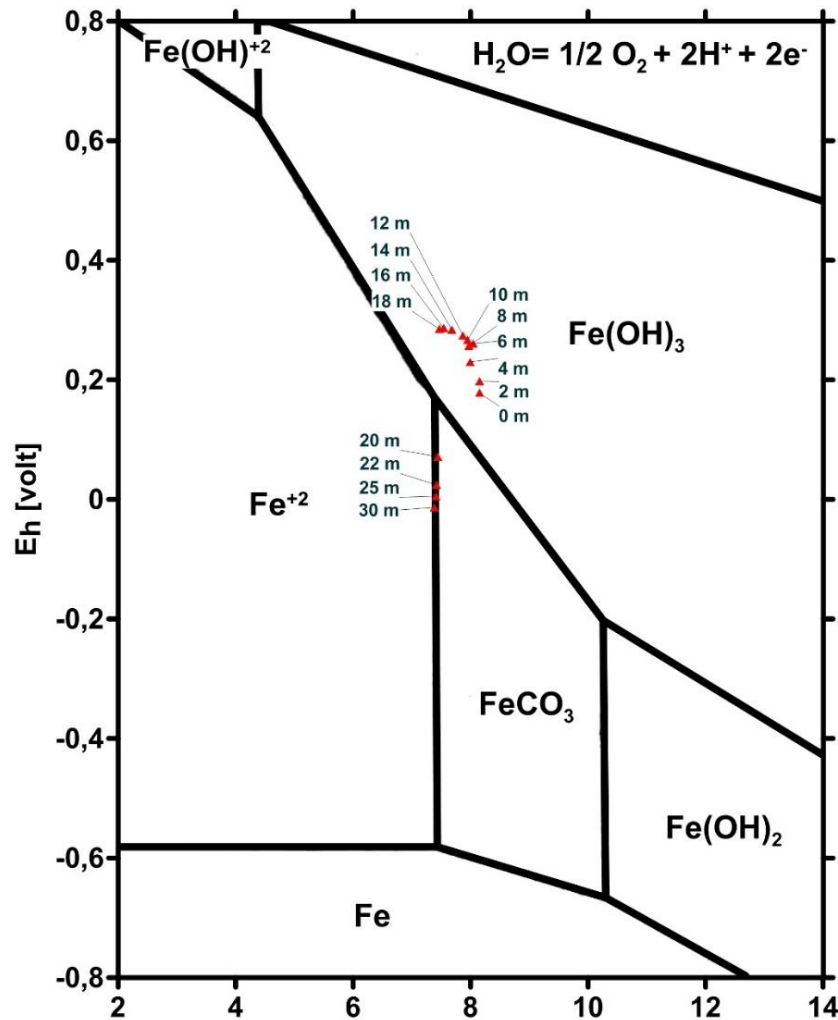
$$\log K = \log[\text{Fe}^{2+}] - 3\log[\text{H}^+] - \log[\text{e}^-] \quad (8-5)$$

Definíció szerint a $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ és a $\text{pe} = -\lg[\text{e}^-]$, ezeket felhasználva:

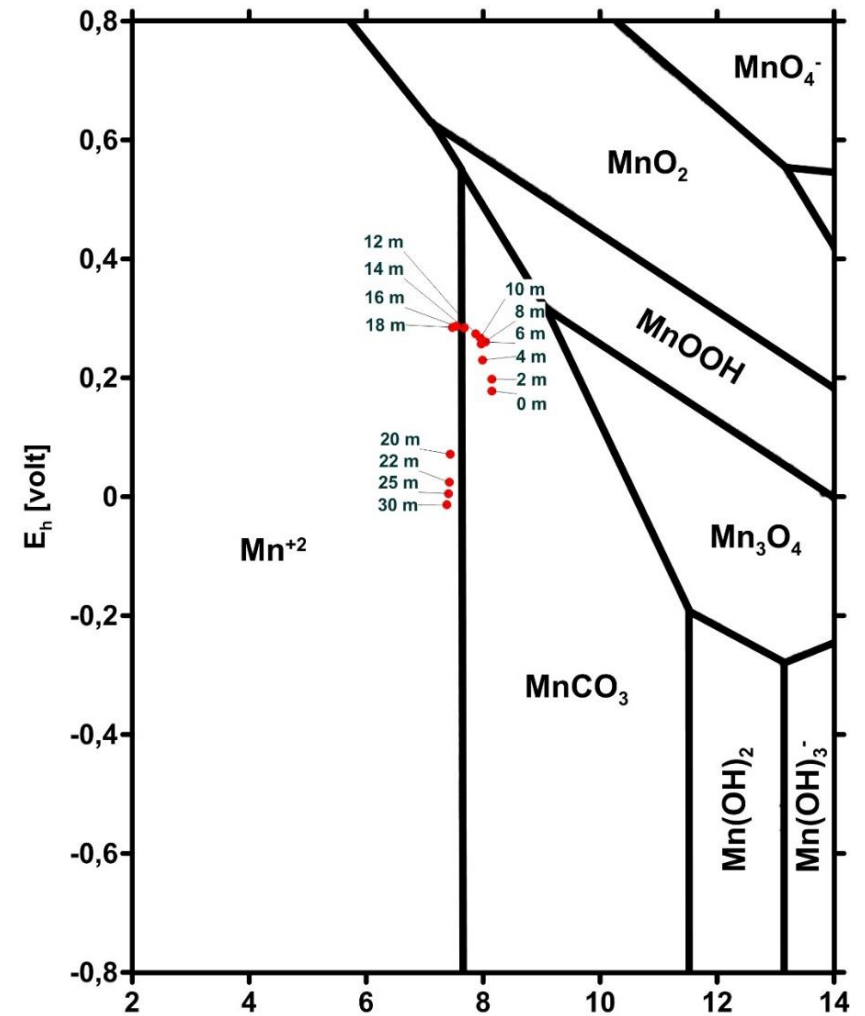
$$\log K = \log[\text{Fe}^{2+}] + 3\text{pH} + \text{pe} \quad (8-6)$$

$$\text{pe} = \log K - \log[\text{Fe}^{2+}] - 3\text{pH} \quad (8-7)$$

A (8-3). egyenletben leírt reakció egyensúlyi állandója $\log K=16$ (Stumm & Morgan, 1996). Ebből és 10⁻⁵ M oldható vas koncentrációval számolva:



8-11. ábra A vas Pourbaix diagramja, $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ rendszerben, ahol a lúgosság $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ és az oldható vas aktivitása 10^{-5} M (Wetzel, 2001). A piros háromszögek helyét az adott vízmélységben, 2017.07.18-án mért pH és redoxpotenciál értékek jelölik ki. A mérés a 8. mintapontban történt



8-10. ábra A mangán Pourbaix diagramja, $\text{Mn-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ rendszerben, ahol a lúgosság $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ és az oldható mangán aktivitása 10^{-5} M (Wetzel, 2001). A piros körök helyét az adott vízmélységben, 2017.07.18-án mért pH és redoxpotenciál értékek jelölik ki. A mérés a 8. mintapontban történt.

$$pe = 21 - 3pH \quad (8-8)$$

vagy az $Eh = 0,059 \cdot pe$ összefüggést használva,

$$Eh = 1,239 - 0,177 pH. \quad (8-9)$$

A vas(II) és sziderit fázisok közötti határvonal egyenlete az alábbi egyenletből indul ki:



Ebből

$$K = \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[FeCO_3][H^+]} \quad (8-11)$$

A sziderit ($FeCO_3$) aktivitása egységnyi, így:

$$\log K = \log[Fe^{2+}] + \log[HCO_3^-] - \log[H^+] \quad (8-12)$$

$$pH = \log K - \log[Fe^{2+}] - \log[HCO_3^-] \quad (8-13)$$

A (8-10). egyenletben leírt reakció egyensúlyi állandóját a PHREEQC programban lévő termodinamikai adatbázisokból kerestem ki, azok közül is a Lawrence Livermore National Laboratory által közzé tett adatbázisban (c:\Program Files (x86)\USGS\Phreeqc Interactive 3.1.1-8288\database\llnl.dat) találtam meg, ami $\log K = -0,1920$ (Johnson, 2010). 10^{-5} M oldható vas és $2 \cdot 10^{-3}$ M lúgosság koncentrációval számolva:

$$pH = 7,507. \quad (8-14)$$

A mangán(II) és a rodokrozit fázisok közötti határvonal egyenlete az alábbi egyenletből indul ki:



$$K = \frac{[Mn^{2+}][HCO_3^-]}{[MnCO_3][H^+]} \quad (8-16)$$

A rodokrozit ($MnCO_3$) aktivitása egységnyi, így:

$$\log K = \log[Mn^{2+}] + \log[HCO_3^-] - \log[H^+] \quad (8-17)$$

$$pH = \log K - \log[Mn^{2+}] - \log[HCO_3^-] \quad (8-18)$$

A (8-15). egyenletben leírt reakció egyensúlyi állandóját szintén a fentebb már említett adatbázisból kerestem ki $\log K=0,1928$ (Johnson, 2010). 10^{-5} M oldható vas és $2 \cdot 10^{-3}$ M lúgoság koncentrációval számolva:

$$pH = 7,506. \quad (8-19)$$

A (8-7). egyenletből látható, hogy a vas(II)-Fe(OH)₃ fázishatárát leíró (8-8). egyenletben a redoxpotenciál a pH-nak is függvénye. A (8-13). és (8-18). egyenletekben viszont az látható, hogy a vas(II)-FeCO₃, mangán(II)-MnCO₃ fázisváltás független a rendszer redoxpotenciáljától. Ezért is látható függőleges egyenes e fázisok között a Pourbaix-diagramjaikban (**8-11. ábra, 8-10. ábra**). Ennek a tó biokémiai rendszerének leírása során lesz jelentősége.

Egyensúlyi fázis számítás

A PHREEQC programon belül a legalapvetőbb modell a „SOLUTION”. A program által végzett iteratív számítások a különböző oldódási, komplex képződési reakciók egyensúlyi állandóján alapulnak. A számítások célja pedig, hogy a kémiai analízis során meghatározott koncentrációkból aktivitásokat, abból pedig szaturációs, vagy magyarul telítettség indexet (SI) határozzunk meg:

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) = \log(IAP) - \log(K) \quad (8-20)$$

ahol IAP az ion aktivitás termék (az adott fázist alkotó ionok aktivitásának szorzata), a K az oldhatósági szorzat (adott ásványfázis oldhatósági szorzata) (Appelo & Postma, 1996). Ha az SI=0 akkor az adott ásvány és az oldata között egyensúly van. Ha SI nagyobb, mint 0, akkor az oldat túltelített, ha SI kisebb, mint 0, akkor alultelített. Előző esetben az ásvány kicsapódása várható, utóbbi esetben további oldódásra van még lehetőség.

A másik általam használt modell az „EQUILIBRIUM PHASE”, vagy magyarul egyensúlyi fázis, amivel azt lehet kiszámolni, hogy adott mennyiségű csapadékból, mennyi oldódik adott környezetben, az egyensúlyi telítettség eléréséhez.

Számításaimat két mélységre végeztem, 8 m-re és 25 m-re. Az előbbi a jól átkevert lúgosabb kémhatású, magas redoxpotenciállal jellemezhető epilimnionban, utóbbi a savasabb kémhatású, alacsony redoxpotenciálú hipolimnionban található. Első lépésben megadtam a vízminta hőmérsékletét, kémhatását, redoxpotenciálját és kémiai összetételét, majd kiszámítottam a species-ek megoszlását, a SOLUTION modell segítségével. A számítások során a minteq.dat termodinamikai adatbázist használtam. A telítettségi számítások eredményei az **8-1. táblázatban** láthatók.

Az EQUILIBRIUM PHASE számítás a SOLUTION modellben meghatározott összetételű oldatból indul ki. Ehhez adtam hozzá azokat a fázisokat, melyekből a vas és a mangán oldatba lépését vártam. Az ásvány fázisokat a Pourbaix-diagramok alapján választottam ki a vizsgált vízmélységekre jellemző pH és Eh értékek alapján.

8 m			25 m		
Fázis	SI	Kémiai képlet	Fázis	SI	Kémiai képlet
Anhidrit	-0.31	CaSO ₄	Anhidrit	-0.18	CaSO ₄
Aragonit	0.67	CaCO ₃	Aragonit	0.30	CaCO ₃
Kalcit	0.82	CaCO ₃	Kalcit	0.46	CaCO ₃
CH ₄ (g)	-78.70	CH ₄	CH ₄ (g)	-37.03	CH ₄
CO ₂ (g)	-2.74	CO ₂	CO ₂ (g)	-2.06	CO ₂
Dolomit	2.12	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	1.04	CaMg(CO ₃) ₂
Epsomit	-2.13	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Epsomit	-2.03	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Gipsz	-0.25	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Gipsz	-0.01	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Halit	-8.65	NaCl	Halit	-8.59	NaCl
Mész	-20.55	CaO	Mész	-22.74	CaO
Magnezit	0.81	MgCO ₃	Magnezit	0.11	MgCO ₃
O ₂ (g)	-36.53	O ₂	O ₂ (g)	-59.69	O ₂

8-1. táblázat Az egyes fázisok telítettségi viszonyai 8 m-es és 25 m-es mélységben a 2017.07.18-i mintázás eredményei alapján

A 8 m-ről vett vízmintához egyenként 10 mM mennyiségben hozzáadott Fe(OH)₃, sziderit (FeCO₃) és rodokrozit (MnCO₃) fázisokból a vas(II) esetében $6,33 \cdot 10^{-6}$ M, a mangán(II) esetében $7,36 \cdot 10^{-6}$ M oldódik. Ezt az eredményt nem tudtam ellenőrizni az atomabszorpciós spektrofotométerrel végzett méréseim során, mert a számított koncentrációk jelentősen alacsonyabbak a gép érzékelési határánál.

A 25 m-ről vett vízmintához már csak 10 mM szideritet és rodokrozitot adtam, ugyanis a redoxpotenciál értéke ebben a mélységben már olyan alacsony, hogy a vas Pourbaix-digramja alapján a Fe(OH)₃ fázis jelenléte már nem lehetséges. A számítás a várt eredményt hozta, ugyanis ebben a mélységben a vas(II) koncentrációja $2,64 \cdot 10^{-5}$ M, a mangán(II) koncentrációja pedig $2,53 \cdot 10^{-5}$ M. Ezek a koncentrációk nagyságrendileg megegyeznek a kémiai analízis során mért koncentrációkkal, tehát a mérési eredményeim számítás útján is igazoltak.

8.3.3 Éves kémiai elemzés a 7. és a 8. mintavételi pontban

Az előző fejezetben már körvonalazódni látszott, hogy melyek azok a paraméterek, elemek, melyek információt adnak a vízminőség változásáról. Sajnos nem minden eszköz állt még rendelkezésemre a 2013 és 2014 közötti időszakban, mint a terepi redoxpotenciál, oldott oxigén és a vezetőképesség mérőelektroda. Ezek hiányában az éves változásokat a mangán és a pH szelvényeken fogom tudni bemutatni (8-13. ábra, 8-14. ábra).

A mangán éves változásában az látható, hogy a tavaszi, nyári hónapokban megjelenik a tó vizében 10-15 m mélység alatt. A késő őszi, tél elejei időszakban pedig eltűnik. Sajnos a jégborítás miatt nem rendelkezem semmilyen adattal januárra és februárra, így ebben az időszakban jellemző koncentrációkra csak az irodalmi adatok alapján következtethetünk.

A kémhatás szezonális változása megegyezik a mangán szezonális változásával. Tavaszi, nyári hónapokban a mélységgel csökken. Az ősszel, tél elején ez a csökkenés nem figyelhető meg, kémhatás szempontjából a 30 m-es vízoszlop szinte homogénnek tekinthető.

8.4 Következtetések

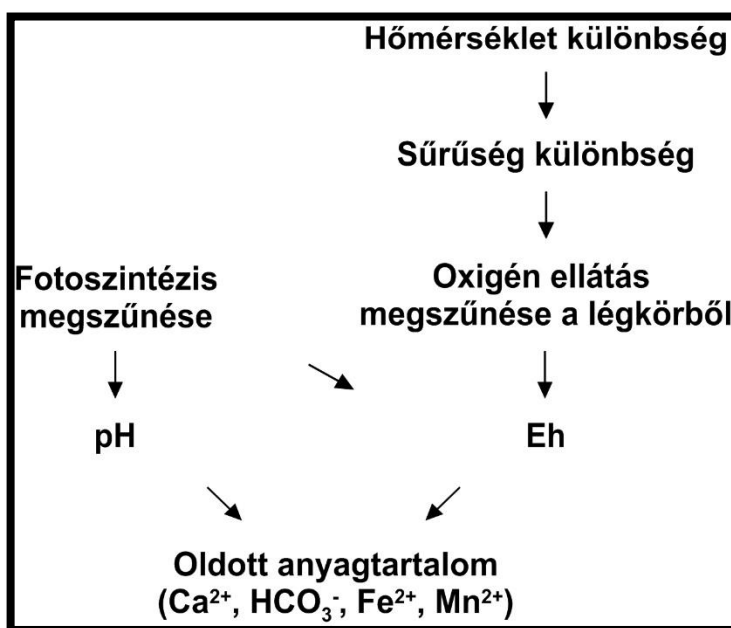
8.4.1 A tó fizikai-kémiai folyamatai a 2017.07.18-i mérés alapján

A tóban zajló fizikai és kémiai folyamatokat az **8-12. ábra** bemutatott tényezők irányítják a nyilak irányával megegyező sorrendben. Látható, hogy ezeknek a fizikai és kémiai változásoknak a nagy része az általános környezeti állapotjelzőkön keresztül nyomon követhető. A víz kémiai összetételében bekövetkező változásokat, a sorrendben egy szinttel felettük elhelyezkedő pH és redox viszonyok határozzák meg.

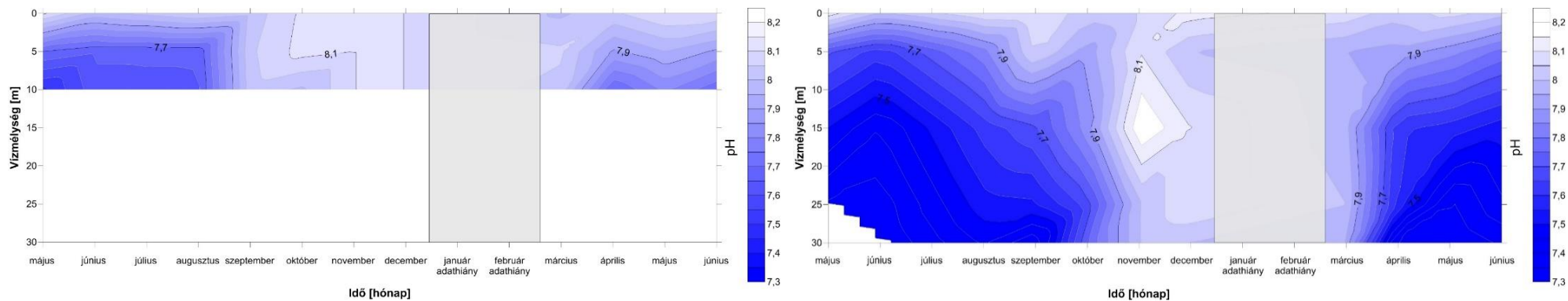
8.4.1.1 A környezeti állapotjelzők változása

A tóban zajló kémiai folyamatokra a felszíni és mélységi vízrétegek eltérő hőmérsékletéből adódó sűrűségbeli rétegződés ad magyarázatot. Ezt a folyamatot részletesen a 8.1.1.1 fejezetben ismertettem.

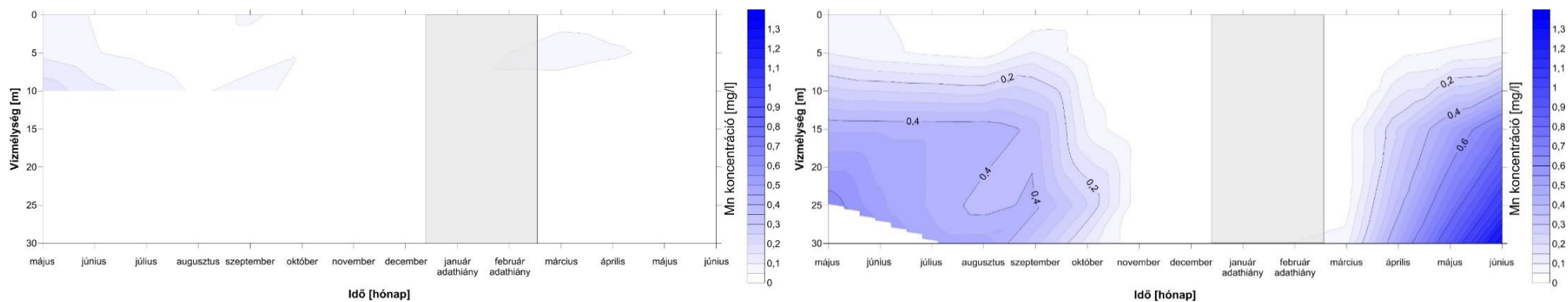
A sűrűség változás közvetlenül a vízrétegek oxigéntartalmát befolyásolja. Az oxigén mélységbeli változása meglehetősen összetett (**8-7. ábra**). Ezt az oxigén profilt a szakirodalom klinográdfő görbének hívja, abból a szempontból, hogy egy bizonyos mélység alatt az oxigén teljesen elfogy és pozitív heterográdfő görbének, abból a szempontból, hogy a metalimnionban a legmagasabb az oxigén koncentrációja (Wetzel, 2001). Utóbbi jelenségnek az az oka, hogy a nyári időszakban, mint a mintavétel időpontja is, a felszín közeli rétegben alacsonyabb oxigéntartalom alakul ki a réteg magasabb hőmérséklete miatt, a hipolimnionban pedig elfogyasztják az oxigént a mikroorganizmusok a szerves anyagok oxidációjára (**8-7. ábra**) (Wetzel, 2001). A 100 % feletti oxigéntelítettség, mint ahogy azt a 8.1.3.1. fejezetben is írtam, oxigéntermelő szervezetek jelenlétét jelzi és Wetzel (Wetzel, 2001) is az oxigéntermelő algákkal magyarázza a metalimnion oxigén túltelítettségét. Az oxigén mennyisége 13 és 14 m között kezd el csökkenni és 16 m-en már közel nulla, ennek ellenére a redoxpotenciál mégis oxidatív környezetet jelez (**8-7. ábra**). Ez abból adódik, hogy abban az egyenletben, ami a redoxpotenciál és az oldott oxigén koncentrációjának kapcsolatát írja le, az oxigén parciális nyomása negyedik gyök alatt szerepel. Ezért tapasztalható 99 %-os oxigén mennyiség csökkenés esetén is csak



8-12. ábra A tó vízkémiáját alakító tényezők



8-13. ábra A pH éves változása a 7. (bal) és a 8. (jobb) mintavételi pontokban



8-14. ábra A mangán koncentráció éves változása a 7. (bal) és a 8. (jobb) mintavételi pontokban

30 mV körüli redoxpotenciál csökkenés (Wetzel, 2001). 16 és 18 m között ez látható, majd 18 m-től kezdődően a redoxpotenciál is az oxigén hiányát kezdi mutatni.

A másik környezeti állapotjelző, amit a fotoszintézis befolyásol, az a pH. A tavak vertikálisan trofogenikus és trofolitikus zónákra oszthatók. Előbbi zónában a fotoszintetikus termelés, utóbbiban a szerves anyagok lebontása a hangsúlyos folyamat (Wetzel, 2001). A fotoszintetikus termelés csökkenti az oldott CO_2 mennyiségét és növeli a pH-t, ezzel ellentétben a szerves anyag bontása növeli a CO_2 mennyiségét és csökkenti a pH-t (Wetzel, 2001). 0 és 12 m között a fotoszintézis folyamatosan vonja el a CO_2 -t, a pH csak kis mértékben csökken, az oxigén tartalom magas (**8-7. ábra**). A hipolimnion és a metalimnion határán az oxigén mennyisége fogyni kezd, egyrészt mert a nagy sűrűségű hipolimnionba már nem tudja bekavarni az oxigént a szél, másrészt mert ebben a mélységben már nincs elég fény a fotoszintézishez (Wetzel, 2001). 13 és 16 m között fogy el az oxigén, ezzel együtt túlsúlyba kerül a szerves anyagok heterotróf bontásából származó CO_2 , ami a képződő szénsav miatt lecsökkenti a pH-t. A pH csökkenése egyébként folyamatos a felszíntől kezdődően a tó fenekéig, de a legnagyobb gradiens 13 és 16 m között jellemzi (**8-7. ábra**).

A pH és redox viszonyok megváltozása az oldott anyagtartalom változását hozza magával. 13 és 16 m között, ahol a leggyorsabb a pH csökkenése, ott látható hirtelen növekedés mind a vezetőképesség, mind pedig az oldott anyagtartalom változásában (**8-7. ábra**). A redoxpotenciál csökkenése is hozzájárul az oldott anyag mennyiség növekedéséhez, viszont ez olyan elemeket érint, amelyek csak nyomelemként vannak jelen a tó vizében. Emiatt nem tapasztalható szemmel látható növekedés a vezetőképesség és oldott anyag tartalom görbéken a 18 m-től mélyebb rétegekben (**8-7. ábra**).

8.4.1.2 A víz kémiai összetételének változása

A kalcium és bikarbonát ionok dinamikus ionok, tehát a metabolizmus befolyásolja a koncentrációjukat a vízben. A kemény vizű tavakban, mint amilyen a Rudabányai-tó is (**8-2. ábra, 8-3. ábra**), a fotoszintézis csökkenti az oldott CO_2 mennyiségét a trofogenikus zónában, minek következtében a CaCO_3 kicsapódik. Ez a csapadék lesüllyed és a savasabb trofolitikus zónába, azaz a hipolimnionba érve feloldódik (Wetzel, 2001). A Ca^{2+} és a HCO_3^- koncentrációváltozás görbéjén ez a folyamat nyomon követhető (**8-8. ábra, 8-9. ábra**). Mind Ca^{2+} , mind a HCO_3^- koncentrációja a 13 m és 16 m közötti rétegben emelkedik jelentősen, pont ott, ahol a pH jelentősen csökken. Visszaulva az előző fejezet végére, ez az oldódás emeli meg a vezetőképesség értékét és az oldott anyagtartalom mennyiségét.

A vas és a mangán koncentrációjának mélységbeli változását a Pourbaix-diagramjaikból érthetjük meg (**8-11. ábra, 8-10. ábra**). A vas oldott formába kerüléséhez a redoxpotenciál jelentős csökkenésére van szükség. A diagramon látható, hogy a 18 m-es mintában még magas a redoxpotenciál, emiatt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fázisban csapadék formájában van jelen a vas. 18 m alatt a redoxpotenciál csökkenni kezd (**8-7. ábra**), a 20 m-es mintában már elég alacsony, hogy a vas oldott formában jelenjen meg, ami meg is történik (**8-8. ábra**).

A mangán esetében nem ilyen összetett a helyzet. A mangán csak azért nincs oldott formában az epilimnionban, metalimnionban, mert azokban a pH magasabb, mint 7,5 (8.3.2. fejezet). Éppen

ezért a mangán az intenzív pH csökkenés zónájában 13 m és 16 m között már oldott formába is vált a MnCO_3 fázisból (**8-8. ábra**).

Egyes fázisok telítettségi viszonyai

Az **8-1. táblázatban** láthatók, hogy az oxikus és az anoxikus, 8 m és 25 m-es mélységben mely ásványfázisok túl- illetve alultelítettek. Az összes karbonát ásványfázis, mint a kalcit, aragonit, dolomit, magnezit túltelített mindkét mélységben. Ez természetesen a karbonát ásványok kis oldhatóságából ered. A szulfát ásványok oldhatósága jobb a karbonát ásványokénál, ami a szaturációs indexeiken is látszik. A kalcium-szulfátok esetében - mint az anhidrit és a gipsz - látható, hogy a fázisok alultelítettsége a felszínhez közel nagyobb, a mélységgel telítettebbé válnak a fázisok. Ez a pH mélységbeli csökkenésével van összefüggésben, minek következtében a felszín közelében kicsapódott CaCO_3 visszaoldódik mélyebben. A gipsz és az anhidrit oldhatósága az, ami korlátozza a kalcium maximális koncentrációját a tóban. Az egyensúlyi állandójuk, melyek $\log K_{\text{anhidrit}} = -4,30$ és $\log K_{\text{gipsz}} = -4,48$ (Johnson, 2010), nagyságrendekkel kisebbek, mint a magnézium-szulfát ásványfázisok egyensúlyi állandói $\log K_{\text{epsomit}} = -1,96$ és $\log K_{\text{MgSO}_4} = 4,87$ (Johnson, 2010). A 4. fejezetből látható, hogy a hely ásvány-közzetani adottsága biztosítja mindkét kation nagymennyiségű jelenlétét. Az egyensúlyi állandókból viszont az következik, hogy a magnézium-szulfátból több tud oldódni, mint a kalcium-szulfátból. Ezért válik meghatározó kationná és anionná a tóban a magnézium és a szulfát (**8-2. ábra, 8-3. ábra**). Ez a magnézium-szulfát víztípus egyébként ritka a felszíni vizek esetében, mert azok jellemzően kalcium-bikarbonát típusba tartoznak a 8.1.3.2. fejezetben leírtak miatt.

8.4.2 A tóvíz kémiai összetételének szezonális váltakozása

A tóvíz kémiai összetételének szezonális változását a 7. és 8. mintavételi pont éves mangán és pH mérésein keresztül tudom bemutatni (**8-13. ábra, 8-14. ábra**). A 7. mintavételi pontban májustól indulva a nyári hónapokban a pH a felszíntől lefelé haladva csökken, a korábban már említett, a mélységgel intenzívebbé váló heterogén szerves anyag lebontás által generált CO_2 miatt. Az őszi hónapokban ez a csökkenő tendencia megszűnik, a vízrétegek kémhatása kiegyenlítettebbé válik, különösen november, december környékén. Ebben az időszakban a vízrétegek sűrűség szerinti elkülönülése megszűnik a léghőmérséklet csökkenése miatt, a tó teljes mélységében felkavarodik. Az alacsony vízhőmérséklet miatt (4°C) a mikrobiális aktivitás is lecsökken, vele együtt lecsökken a termelt CO_2 mennyisége is és kémhatás szempontjából vertikálisan homogénné válik a tó vize. (A jégborítás miatt nincs információ az inverz rétegződésről, amikor a víz hőmérséklete a felszíntől a tófenék irányába növekszik.) Márciustól a sűrűségbeli rétegződés kialakulásával az előző évben tapasztalt pH rétegződés is formálódni kezd (**8-13. ábra**). A 8. mintavételi pontban az előbb leírt folyamat figyelhető meg, annyi különbséggel, hogy a nagyobb mélység miatt alacsonyabb pH értékek is megfigyelhetők, főleg május, június, július hónapokban.

Az oldott mangán koncentráció szezonális változása a fentebb leírt redox egyenletek (8.3.2. fejezet) miatt szükségszerűen függ a pH változásától. Ez látható is az éves keresztmetszelvényeken (**8-13. ábra**). A 7. mintavételi pontban nem jelenik meg az oldott mangán egyik mélységközben sem, mert a pH nincs 7,5 érték alatt az év semelyik periódusában sem. Nem így a 8. mintavételi pontban, ahol a mangán 10-15 m között megjelenik a késő tavaszi, nyári és kora őszi hónapokban.

A késő őszi, kora tavaszi keveredési időszakokban a kiegyenlített magas pH miatt a mangán MnCO_3 fázisban van. A **8-14. ábra**, alsó keresztmetszvényén a november és március hónapok közötti fehér terület épp ezt a nulla koncentrációt szemlélteti. Az inverz rétegzettségéről ebben az esetben sem rendelkezem információval.

9 TÉZISEK

1. A rudabányai meddőhányó mintákon telített és telítetlen szivárgási körülmények között átfolyó oldatok kalcium, magnézium, mangán, cink és szulfát koncentrációjában szignifikáns különbséget tapasztaltam, ami 99 %-os valószínűséggel (a mangán esetében 95 %) a szivárgás eltérő körülményeire vezethető vissza. Ez alapján arra lehet számítani, hogy a rudabányai meddőhányók telítetlen zónájából szignifikánsan több nehézfém oldódik ki, mint a telített zónájukból.
2. Az áttörési görbe teszttel és az impulzus teszttel úgy találtam, hogy a vizsgált vas, mangán, réz és cink nehézfémek esetében irreverzibilis szorpció vagy csapadékképződés figyelhető meg a rudabányai meddőhányó anyagban, nehézfémtartalmú oldatokkal reagálva.
3. Paraméter-érzékenységi vizsgálatokkal bebizonyítottam, hogy a Van Genuchten-függvény a Gauss függvényhez viszonyítva érzékenyebb az irreverzibilis szorpció változására, ezért a transzport paraméterek laboratóriumi meghatározására az impulzus teszt megbízhatóbban használható.
4. Bebizonyítottam, hogy a pH és a mangán koncentráció mélységi szelvény menti havi monitoringja elégséges a Rudabányai-tó legmélyebb pontjában ahhoz, hogy a tó keveredési viszonyára következtetni tudjunk. Az éves pH és mangán szelvények alapján megállapítom, hogy a Rudabányai-tó a holomiktikus tavak közé tartozik, vagyis még a legmélyebb pontján is átkeveredik a teljes vízoszlop. A keveredés gyakorisága szempontjából pedig a dimiktikus, vagyis az évente kétszer átkeveredő tavak közé tartozik.
5. Annak ellenére, hogy a Rudabányai-tó egy felhagyott bányaterületen fekszik, rétegződési és keveredési viszonyai sokkal inkább hasonlítanak egy természetes tó, sem mint az irodalomban leírt átlagos bányatavak rétegződési és keveredési viszonyaira. Ennek egyik legfőbb bizonyítéka, hogy a méréseim alapján nem mutatható ki a monimolimnion jelenléte a tó legmélyebb pontjában.
6. Szekvenciális kioldásokkal bebizonyítottam, hogy a vizsgált rudabányai meddőhányóknak van könnyen mobilizálható nehézfém tartalmuk, melyek mind a „vízoldható” és a „kicserélhető” frakciókban megtalálhatók. Ennek ellenére további vizsgálatok sorozatával bebizonyítottam, hogy a vizsgált mobilizálható nehézfémek a kimutathatósági határ felett nem jelennek meg a felszíni és felszín alatti vizekben köszönhetően a karbonátban gazdag geokémiai környezetnek.

10 ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám során arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a rudabányai bányaterületen visszamaradt rekultiválatlan meddőhányók, melyekben helyenként igen magas nehézfém koncentrációk mérhetők, hogyan befolyásolják a felszíni és a felszín alatti vizek minőségét. Vizsgálati sort állítottam össze, mely során először szekvenciális kioldással meghatároztam, hogy a meddőhányók anyagában egyes nehézfémek mely frakciókban, milyen arányban vannak jelen. Ezzel a vizsgálattal sikerült igazolnom, hogy a kiválasztott meddőhányóknak van könnyen mobilizálható elemtartalmuk, ezért – a vizsgálati sor következő lépéseként – oszlopkísérletekben dinamikus desztillált vizes kioldással a csapadék nehézfém mobilizáló hatását határoztam meg. Az oszlopkísérletek során beigazolódott, hogy vannak nehézfémek, melyek egy csapadék esemény hatására is a talajoldatba mehetnek és a beszivárgott vízzel tovaterjedhetnek. Ennek a folyamatnak a megismerésére állítottam össze a következő oszlopkísérletet, mely során a rudabányai meddőhányó anyagban meghatároztam a vizsgált nehézfémek transzporttulajdonságait. A meddőhányók felszín alatti vizek minőségre gyakorolt hatását ettől tovább nem volt lehetőségem vizsgálni, viszont a felszíni vizek minőségére gyakorolt hatásának megismerése céljából egy 1,5 éves időtartamú monitoring programot készítettem a Rudabányai-tavon.

A szekvenciális kioldások során az MSZ 21470-50:2006 szabványban (MSZ-21470-50, 2006) leírt és a néhány ponton módosított, Tessier és tsai által kidolgozott szekvencia sort (Tessier, et al., 1979) alkalmaztam. A négy meddőhányóról gyűjtött közel 20 minta esetében azt tapasztaltam, hogy helyenként a vizsgált nehézfémek már a „Vízoldható” és a „Kicserélhető” frakciókban is megtalálhatók, mely frakciók az irodalom által biológiailag elérhető és mobil elemtartalomnak tekinthetők.

A dinamikus desztillált vizes oszlopkísérletekben két, a Rudabányai-tó délnyugati végében található meddőhányó anyagából desztillált víz hatására kioldódó makro- és mikroelem tartalmat vizsgáltam. Az oszloptöltetekből kimosódó elemtartalmat telített és telítetlen szivárgás esetén is megvizsgáltam, mely során azt tapasztaltam, hogy telítetlen szivárgás során az átfolyt oldat kalcium, magnézium, mangán, cink és szulfát koncentrációja szignifikánsan magasabb, mint telített szivárgás során, mely feltehetőleg az eltérő redox viszonyokból ered.

A meddőhányó anyag transzportparamétereinek meghatározásának céljából áttörési görbe és impulzus tesztek végeztem oszloptölteteken. A kísérletek eredményeiből előállított függvényekből Origin Pro szoftverben, illesztéses módszerrel meghatároztam a retardációs faktor, az irreverzibilis szorpció állandó és a longitudinális diszperzivitás értékeit. Mindkét teszt esetén azt tapasztaltam, hogy anyag távozik a szivárgó oldatból, amiből arra következtettem, hogy irreverzibilis szorpció vagy csapadékképződés zajlik a meddőhányó anyagban. A görbék értékelése során feltűnt, hogy az áttörési görbe és az impulzus teszt bár ugyanazokat a paramétereket adja eredményül mégis különbség tapasztalható abban, hogy mennyire érzékenyek adott paraméter változására. Ennek számszerűsítése céljából paraméter-érzékenységi vizsgálatokat végeztem, mely során kiderült, hogy az impulzus teszt összességében érzékenyebb a három korábban felsorolt paraméter változására, ami miatt megbízhatóbban használható a transzport paraméterek laboratóriumi meghatározása során.

A meddőhányók felszíni vizek minőségére gyakorolt hatását a Rudabányai-tóban vizsgáltam. A 1,5 éves monitoring során az általános környezeti állapotjelzők mellett mértem a fő kationok, anionok mennyiségét, valamint néhány nyomelem koncentrációját is. Ezek alapján azt tapasztaltam, hogy Rudabányai-tó nem tipikus bányató, mert nem jellemzi a legmélyebb pontján a nagysűrűségű monimolimnion réteg. Ugyanebben a pontban nyáron anoxikus állapotok alakulnak ki nagy mélységben a hőmérséklet okozta rétegződés következtében, melyek a őszi átkeveredésig meg is maradnak. Ebben a mélységszelvényben mért mangán koncentráció és pH érték változás alapján következtetni tudtam a tó keveredési viszonyaira, ami alapján az évente kétszer átkeveredő tavak közé sorolható. A nyomelem vizsgálatok során csak a vas és a mangán koncentrációját tudtam megbízhatóan mérni, a többi nehézfém (cink, réz, ólom) a használt műszer érzékelési határa alatti, vagy határon lévő koncentrációban fordult elő a tóban.

A vizsgálataim végén arra a megállapításra jutottam, hogy hiába van a rudabányai meddőhányóknak helyenként jelentős, könnyen mobilizálható nehézfém-tartalma, az adott geokémiai környezetben ezek transzportja erősen gátolt. Véggkövetkeztetésként tehát megállapíthatom, hogy a meddőhányók nehézfém-tartalmuk szempontjából jelentősen nem befolyásolják a felszín alatti és a felszíni vizek minőségét a rudabányai bányaterületen.

11 SUMMARY

The main goal of my research work is to find answer to the question how the tailings of Rudabánya influence the water quality of surface and subsurface water bodies. I created an investigation sequence where firstly I determined the amount of different heavy metals in different fractions by sequential extraction. The result of this investigation proved that selected tailings have notable mobile heavy metal content so in the next column test I determined the amount of heavy metals which could be mobilized by distilled water. This experiment proved that some heavy metals could be washed out from the tailings and they could be spread by the percolating water. To understand this process I created another column test where I determined the transport parameters of investigated heavy metals in the tailing material of Rudabánya. I had no possibility to investigate the heavy metal content of groundwater but I have operated a one-and-a-half-year long monitoring system in the Lake Rudabánya to know the chemical composition change of surface water.

During sequential extraction I used two methods: the Hungarian MSZ 21470-50:2006 standard and the modified Tessier method. In case of some sample which were collected from four different tailings I found the investigated heavy metals in the “water soluble” and “exchangeable” fraction. According to the literature the heavy metal content of these fractions are equivalent with the bioavailable and mobile metal content.

In dynamic distilled water column experiment I investigated the “water soluble” macro-element and micro-element content of tailings found in the south-west end of the Lake Rudabánya. The experiments were performed under saturated and unsaturated flow conditions and in case of unsaturated flow the calcium, magnesium, manganese, zinc and sulfate content of leachate were significantly higher than in case of saturated flow possibly caused by alteration of redox condition.

To determine the transport parameters of tailing material I performed breakthrough curve experiments and impulse tests. I determined the retardation factor, the irreversible sorption constant and the longitudinal dispersion using Origin Pro software by curve fitting method. In both experiments I experienced material loss in columns which meant irreversible sorption and precipitation in the tailing material. The breakthrough curve experiment and impulse test give the same parameters as a result therefore I performed parameter sensitivity investigation on these parameters to compare the breakthrough curve experiment and impulse test methods. I found that impulse test has had higher parameter sensitivity in case of all the three parameters which makes it more reliable during determination of transport parameters in laboratory.

The tailings effect on quality of surface water bodies were investigated in the Lake Rudabánya. During the one-and-a-half-year long monitoring I investigated the general environmental condition indicators (pH, Eh, ORP, DO and EC) and the concentration of main cations, anions and some micro-elements. According to the measurements I found the Lake Rudabánya is not a typical mine pit lake because the monimolimnion cannot be found in the deepest point of the lake. In great depths anoxic condition can be found during summer because of temperature caused stratification which condition is destroyed by autumn mixing. According to the measured pH and manganese concentration in this depth-finding profile I could determine the mixing properties of the lake

which is dimictic lake. During micro-element measurement I could measure only the concentration of iron and manganese, the concentration of other metals were under the detection limit.

At the end of my investigations I found there is notable mobile heavy metal content of the tailings of Rudabánya but in the given geochemical environment the transport of these metals is strongly retarded. Finally, I could ascertain the abandoned tailings of Rudabánya from the aspect of heavy metal content of them they have negligible effect on quality of surface and subsurface water bodies.

12 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban két témavezetőmnek, Balázsnak és Imrének szeretnék köszönetet mondani a segítségükért. Sokat tanultam Tőletek, és nem csak a szakmát, sok olyat is, amit könyvből nem lehet megtanulni. Visszagondolva az elmúlt évek közös munkáira, melyek részben ehhez a dolgozathoz vezettek, a Casablanca című film záró sora jut eszembe: „*I think this is the beginning of a beautiful friendship*”.

Szeretnék köszönetet mondani Lakatos János tanár úrnak, aki alapot adott a vízkémiai tudásomnak; Gyulai Ákos tanár úrnak, aki megtanította a paraméter-érzékenységi vizsgálatok módszertanát, értelmét. Köszönöm Tóth Szabolcsnak, hogy többször a segítségemre volt a rudabányai mintavételeknél és hogy megosztotta velem a tapasztalatait.

Köszönöm diplomamunkásaimnak, Giber Alexandrának, Ling Erikának, Juhász Tamarának, Fejes Lászlónak és Tokárszki Zoltánnak, akik időt, energiát nem sajnálva segítettek az én kutatásomat is.

Köszönöm a Környezetgazdálkodási Intézet munkatársainak a segítségét, akik bármikor, bármilyen formába hozzájárultak, hogy ez az értekezés elkészülhessen. Kántor Tamás, Fejes Zoltán nektek külön is köszönöm.

Köszönöm szüleimnek az egész tanulmányi pályámon átívelő támogatásukat. És végül, de nem utolsó sorban köszönöm az én kicsi családomnak is, Enikő, neked a sok segítséget és támogatást, valamint a kellemes légkört, amiben eredményesen tudok dolgozni és neked is köszönöm Matyi, hogy néha, esténként, azért hagyta apát dolgozni.

13 IRODALOMJEGYZÉK

1. Akhtar, M. S., Steenhuis, T. S., Richards, B. K. & McBride, M. B., 2003. Chloride and Lithium Transport in Large Arrays of Undisturbed Silt Loam and Sandy Loam Soil Columns. *Vadose Zone Journal*, 2. kötet, pp. 715–727.
2. Anju, M. & Banerjee, D., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78. kötet, pp. 1393–1402.
3. Appelo, C. & Postma, D., 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam/Brookfield: A.A. Balkema, pp. 536.
4. Atherton, R., Schainker, R. & Ducot, E., 1975. On the Statistical Sensitivity Analysis of Models for Chemical Kinetics. *AIChE*, 21. kötet, pp. 441–448.
5. Baráth, C., Ittész, A. & Ugrósdý, G., 1996. *Biometria*. Budapest: Mezőgazda Kiadó pp. 288.
6. Bear, J., 1972. *Dynamics of fluids in porous media*. New York: Dover Publication, INC. pp. 756.
7. Bear, J. & Cheng, A. H.-D., 2010. *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*. Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer pp. 834.
8. Bear, J. & Verruijt, A., 1998. *Modeling Groundwater Flow and Pollution*. 4. szerk. Dordrecht / Boston / Lancaster / Tokyo: D. Reidel Publishing Company pp. 414.
9. Berecz, E., 1991. *Kémiai műszakiaknak*. Budapest: Tankönyvkiadó pp. 815.
10. Howell, R., 2002. The hydrogeochemical dynamics of mine pit lakes. In: P. Younger & N. Robins, szerk. *Mine Water Hydrogeology and Geochemistry*. London: Geological Society, pp. 159–185.
11. Branham, B., Wehner, D., Torello, W. & Turgeon, A., 1985. A microecosystem for fertilizer and pesticide fate research. *Agronomy journal*, 77. kötet, pp. 176–180.
12. Broch, E. S. & Yake, W., 1969. A modification of Maucha's ionic diagram to include ionic concentrations. *Limnology and Oceanography*, 14(6), pp. 933–935.
13. Camabreco, V. és mtsai., 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*, 161. kötet, pp. 740–750.
14. Cardoso Fonseca, E. & Martin, H., 1986. The Selective Extraction of Pb and Zn in Selected Mineral and Soil Samples, Application in Geochemical Exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 26. kötet, pp. 231–248.
15. Castendyk, D., Eary, L. & Balistrieri, L., 2015. Modeling and management of pit lake water chemistry 1: Theory. *Applied Geochemistry*, 57. kötet, pp. 267–288.
16. Chao, T., 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 20. kötet, pp. 101–135.
17. Charbeneau, R., 2000. *Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport*. Long Grove, Illinois: Waveland Press pp. 589.
18. Chotpantarat, S., Ong, S. K., Sutthirat, C. & Osathaphan, K., 2011. Effect of pH on transport of Pb²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ through lateritic soil: Column experiments and transport modeling. *Journal of Environmental Sciences*, 23(4), pp. 640–648.

19. Cole, D. & Rose, A., 1984. Distribution and mode of occurrence of zinc and lead. *Journal of Geochemical Exploration*, 20. kötet, pp. 137--160.
20. Colombani, N. és mtsai., 2015. Batch and column experiments on nutrient leaching in soils amended with Italian natural zeolitites. *Catena*, 127. kötet, pp. 64–71.
21. Corwin, D. L., 2000. Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(1), pp. 35-49.
22. Czinkota, I., Issa, I., Rétháti, G. & Kovács, B., 2006. Determination of the behaviour and the transport parameters of chromium in soil-water systems. *Agrokémia és talajtan*, 55(1), pp. 287-294.
23. Czinkota, Zs., 2014. *Felszín alatti vízáadó képződmények szivárgási tényezőjének mesterséges csökkentése és ennek alkalmazási lehetőségei. Diplomamunka.* Miskolc: Műszaki Földtudományi Kar, Környezetgazdálkodási Intézet.
24. 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 értekezés.* Thèse N° 3125 szerk. Genévé: University Genève.
25. Dold, B. & Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74. kötet, pp. 3-55.
26. Eary, L., 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14. kötet, pp. 963-987.
27. Fernández-Ondoño, E. és mtsai., 2017. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. *Journal of Geochemical Exploration*, 172. kötet, pp. 133-141.
28. Forel, E. A., 1895. *Le Léman: Monographie limnologique. Tome II.* Lausanne: F. Rouge, Librairie de l'Université pp. 651.
29. Gardner, R., O'Neill, R., Mankin, J. & Carney, J., 1981. A comparison of sensitivity analysis based on a stream ecosystem model. *Ecol. Modelling*, 12. kötet, pp. 173-190.
30. Geankopolis, C., 1993. *Transport processes and unit operations.* New Jersey: Prentice-Hall International, Inc. pp. 921.
31. Giber, A., 2013. *A nehézfémek mobilizációjának lehetőségei a rudabányai meddőhányók térségében. Diplomamunka.* Miskolc: Miskolci Egyetem, Környezetgazdálkodási Intézet.
32. Gorham, E., 1961. Factors Influencing Supply of Major Ions to Inland Waters, with Special Reference to the Atmosphere. *Geological Society of America Bulletin*, 72(June), pp. 795-840.
33. Guber, A., Shelton, D. & Pachepsky, Y., 2005. Transport and retention of manure-borne coliforms in soil. *Vadose Zone Journal*, 4(3), pp. 828–837.
34. Gulyás, L., 2011. *Diffúziós műveletek.* Magyarország: Debreceni Egyetem Műszaki Kar.
35. Hall, G., Vaive, J., Beer, R. & Hoashi, M., 1996. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration*, 56. kötet, pp. 59-78.

36. Hamby, D., 1994. A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. *Environmental Monitoring and Assessment*, 32. kötet, pp. 135-154.
37. Hay, M. B., Leone, G., Partey, F. & Wilking, B., 2016. Selenium attenuation via reductive precipitation in unsaturated waste rock as a control on groundwater impacts in the Idaho phosphate patch. *Applied Geochemistry*, 74. kötet, pp. 176-193.
38. Heltai, G. és mtsai., 2018. Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures. *Microchemical Journal*, 136. kötet, pp. 85–93.
39. Helton, J., Iman, R. & Brown, J., 1985. Sensitivity analysis of the asymptotic behavior of a model for the environmental movement of radionuclides. *Ecological Modelling*, 28. kötet, pp. 243-278.
40. Horváth, M. és mtsai., 2013. Sequential extraction studies on aquatic sediment and biofilm samples for the assessment of heavy metal mobility. *Microchemical Journal*, 107. kötet, pp. 121–125.
41. Hrapovic, L., Sleep, B., Major, D. & Hood, E., 2005. Laboratory study of treatment of trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 39. kötet, pp. 2888–2897.
42. Hutchinson, G. E. & Löffler, H., 1956. The thermal classification of lakes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, Volume 42, pp. 84-86.
43. Iman, R. L. & Helton, J. C., 1988. An Investigation of Uncertainty and Sensitivity Analysis Techniques for Computer Models. *Risk Analysis*, 8(1), pp. 71-90.
44. Johnson, J., 2010. Lawrence Livermore National Laboratory Thermodynamic Database. In: D. L. Parkhurst & C. Appelo, szerk. *PHREEQC version 3.1.1 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. : .
45. Kefeni, K. K., Msagati, T. A. & Mamba, B. B., 2017. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151. kötet, pp. 475-493.
46. Kersten, M., 2002. Speciation of trace metals in sediments. In: A. Ure & C. Davidson, szerk. *Chemical Speciation in the Environment*. Oxford, London, Edinburgh, Malden, Carlton, Paris: Blackwell Science Ltd, pp. 301-321.
47. Kinzelbach, W., 1986. *Groundwater Modelling (An Introduction with Sample Programs in BASIC)*. hely nélkül: Elsevier pp. 331.
48. Klein, M. és mtsai., 1997. Validation of the pesticide leaching model PELMO using lysimeter studies performed for registration. *Chemosphere*, 35(11), pp. 2563-2587.
49. Kovács, B., 2004. *Hidrodinamikai és transzportmodellezés I.* Miskolc: GÁMA-GEO Kft. pp. 159.
50. Kovács, B. & Szanyi, J., 2005. *Hidrodinamikai és transzportmodellezés (Processing MODFLOW és Surfer for Windows környezetben) II.* Miskolc: GÁMA-GEO Kft. pp. 209.
51. Kresic, N., 2006. *Hydrogeology and groundwater modeling*. Boca Raton, London, New York: CRC Press, pp. 809.

52. Lakanen, E. & Erviö, R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soil. *Acta Agraria Fennica*, 123. kötet, pp. 223-232.
53. Lakatos, J., 2014. *Geotermia vízkémiaja*, Miskolc: Digitális Egyetem, University of Miskolc.
54. Lewis, J. & Sjöstrom, J., 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115. kötet, pp. 1–13.
55. Li, M.-H., Wang, T.-H. & Teng, S.-P., 2009. Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: A case study of cesium transport in crushed granite. *Journal of Hazardous Materials*, 162. kötet, pp. 530-535.
56. Ling, E., 2014. *A rudabányai meddőhányók geokémiai és hidrogeokémiai vizsgálata. Diplomamunka*. Miskolc: Környezetgazdálkodási Intézet pp. 74.
57. Liu, C., Zhang, X. & Zhang, Y., 2002. Determination of daily evaporation and evapotranspiration of winter wheat and maize by large-scale weighing lysimeter and micro-lysimeter. *Agricultural and Forest*, 111. kötet, pp. 109–120.
58. Martínez-Hernandez, V., Meffe, R., Kohfahl, C. & Bustamante, I. d., 2017. Investigating natural attenuation of pharmaceuticals through unsaturated column tests. *Chemosphere*, 177. kötet, pp. 292-302.
59. Masipan, T., Chotpantarat, S. & Boonkaewwan, S., 2016. Experimental and modelling investigations of tracer transport in variably saturated agricultural soil of Thailand: Column study. *Sustainable Environment Research*, 26. kötet, pp. 97-101.
60. MSZ-21470-50, 2006. *Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikuselem-, a nehézfém- és a króm(VI)tartalom meghatározása*. Budapest: Magyar Szabványügyi Testület.
61. Nagy, B., 1982. *A rudabányai ércesedés összehasonlító ércgenetikai vizsgálata. - A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1980-ról*. Budapest: MÁFI pp. 45-58.
62. Naka, A. és mtsai., 2016. Column percolation test for contaminated soils: Key factors for standardization. *Journal of Hazardous Materials*, 320. kötet, pp. 326–340.
63. Németh, Á. & Kovács, B., 2011. *A rudabányai bányató hidrológiai és hidrogeológiai viszonyainak vizsgálata*, Miskolc: Kutatási jelentés, Uni-Flexys Kft., pp. 50.
64. Nguyen, T. C. és mtsai., 2015. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270. kötet, pp. 393-404.
65. Ogata, A. & Banks, R. B., 1961. A Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media. In: T. B. Nolan, szerk. *Geological Survey Professional Paper 411-A*. Washington: U.S. Government Printing Office, pp. 1-13.
66. Padisák, J., 2005. *Általános limnológia*. Budapest: ELTE Eötvös Kiadó pp. 307.
67. Pálffy, M., 1924. *A Rudabányai-hegység geológiai viszonyai és vasérctelepei. -A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve 2 (2)*. Budapest: MÁFI pp. 1-27.
68. Pantó, G., 1955. *A rudabányai vasércvonulat földtani leírása I. -Kézirat*. Budapest: Országos Földtani és Geofizikai Adattár pp. 211.

69. Pantó, G., 1956. *A rudabányai vasércvonulat földtani felépítése. -A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve 44 (2).* Budapest: MÁFI pp. 327--490.
70. Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K. & Xenidis, A., 2009. Assessment of chromium biostabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques. *Science of Total Environment*, 407. kötet, pp. 925-936.
71. Percsich, K., 2005. *Bevezetés a vízanalitikába. Egyetemi jegyzet.* 1. szerk. Gödöllő: SZIE MKK pp. 163.
72. Plassard, F., Winiarski, T. & Petit-Ramel, M., 2000. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42. kötet, pp. 99–111.
73. Rockhold, M. L. és mtsai., 2005. Experimental Observations and Numerical Modeling of Coupled Microbial and Transport Processes in Variably Saturated Sand. *Vadose Zone Journal*, 4(2), pp. 407–417.
74. Rutherford, A., 2011. *ANOVA and ANCOVA A GLM approach.* 2. szerk. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons pp. 344.
75. Saltelli, A. és mtsai., 2008. *Global Sensitivity Analysis. The Primer.* Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons pp. 292.
76. Scheffé, H., 1967. *The analysis of variance.* 5. szerk. New York, London, Sydney: John Wiley and Sons pp. 495.
77. Schintu, M. és mtsai., 2016. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. *Marine Pollution Bulletin*, 111. kötet, pp. 45-56.
78. Sentenac, P. & Lynch, R., 2001. Measurement of a side wall permeability effect in soil columns using fibre-optics sensing. *International Journal of Physical Modelling in Geotechnics*, 1(4), pp. 35-41.
79. Seo, D. C., Yu, K. & DeLaune, R. D., 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere*, 73. kötet, pp. 1757–1764.
80. Seol, Y. & Lee, L. S., 2001. Coupled Effects of Treated Effluent Irrigation and Wetting–Drying Cycles on Transport Cycles on Transport. *Journal of Environmental Quality*, 30. kötet, pp. 1644–1652.
81. Sharma, H. D. & Reddy, K. R., 2004. *Geoenvironmental engineering.* 1. szerk. Hoboken, New Jersey: Wiley & Sons pp. 968.
82. Simate, G. S. & Ndlovu, S., 2014. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2. kötet, pp. 1785–1803.
83. Simonffy, Z., 1998. *KÁRMENTESÍTÉSI KÉZIKÖNYV 1 - Szennyeződésterjedési modellek alkalmazása.* Budapest: Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium pp. 145.
84. Stefanovics, P., 1992. *Talajtan.* Harmadik szerk. Budapest: Mezőgazda Kiadó pp. 379.
85. Stumm, W. & Morgan, J. J., 1996. *Aquatic chemistry.* 3. szerk. New York: Wiley & Sons pp. 1040.
86. Szakáll, S., 2001. *Rudabánya ásványai.* Budapest: Köország Kiadó, pp. 176.

87. Szentpétery, I., 1997. Sinistral lateral displacement in the Aggtelek-Rudabánya Mts (North Hungary) based on the facies distribution of Oligocene and Lower Miocene Formations. *Acta Geologica Hungarica*, 40(4), pp. 265-272.
88. Szentpétery, I. & Less, G., 2006. *Az Aggtelek-Rudabányai-hegység földtana*. Budapest: Magyar Állami Földtani Intézet, pp. 83.
89. Szűcs, P., 2014. *Hidrogeológia. E-learning tananyag*. Magyarország: Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar.
90. Tang, G., Mayes, M. A., Parker, J. C. & Jardine, P. M., 2010. CXTFIT/Excel—A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments. *Computers & Geosciences*, 36(9), pp. 1200-1209.
91. Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), pp. 844-851.
92. Tóth, M., Czinkota, I. & Kovács, B., 2014b. Application of a modified analytical solutions of transport equation to determine longitudinal dispersivity. *Geosciences and Engineering: A Publication Of The University Of Miskolc*, 3(5), pp. 99-105.
93. Tóth, M., Czinkota, I. & Kovács, B., 2014c. *Application of analytical solutions of one-dimensional transport equation to determine dispersion coefficient of mine waste dump*. Előadás. Marrakech, Marokkó 2014 September 15-19: IAH 2014 Groundwater: Challenges and Strategies.
94. Tóth, M., Giber, A. & Czinkota, Zs., 2014a. Determination of transport parameters of waste dumps of Rudabánya in column tests. In: A. Zsigmond, I. Szigyártó & A. Szikszai, szerk. *X. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia*. Kolozsvár, Románia: Ábel Kiadó, pp. 232-236.
95. Tóth, M., Ling, E. & Kovács, B., 2015. Telített és telítetlen szivárgás vizsgálata rudabányai meddőhányó mintákban. In: S. Bodzás, szerk. *Műszaki Tudomány Az Észak-Kelet Magyarországi Régióban*. Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, pp. 537-542.
96. Tóth, P., 2008. *A rudabányai érces meddőhányók haszonanyag tartalma, új vagyonbecslése*. Diplomamunka. Miskolc: Ásványtani-Földtani Intézet.
97. Ure, A., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*, 178. kötet, pp. 3-10.
98. Ure, A., Quevauviller, P., 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. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, Issue 1-4. kötet, pp. 135-151.
99. Van Genuchten, M. T., 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. *Journal of Hydrology*, 49. kötet, pp. 213-233.
100. Van Genuchten, M. T. & Alves, W. J., 1982. *Analytical solution of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation*. U.S. Department of Agriculture: Technical Bulletin Number 1661 pp. 151.

101. Welz, B. & Sperling, M., 1999. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd Edition szerk. Weinheim-New York-Chichester-Toronto-Brisbane-Singapore: Wiley-Vch pp. 941.
102. Wetzel, R. G., 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. San Diego, London: Academic Press pp. 1006.
103. Wetzel, R. G., Rich, P. H., Miller, M. C. & Allen, H. L., 1972. Metabolism of dissolved and particulate detrital carbon in a temperate hard-water lake. *Memorie Dell'Istituto Italiano Di Idrobiologia*, Volume 29, pp. 185-243.
104. Xiong, Y., Huang, G. & Huang, Q., 2006. Modeling solute transport in one-dimensional homogeneous and heterogeneous soil columns with continuous time random walk. *Journal of Contaminant Hydrology*, 86. kötet, pp. 163–175.
105. Závoti, J., 2010. *Matematikai statisztikai elemzések 5., Kapcsolatvizsgálat: asszociáció, vegyes kapcsolat, korrelációszámítás. Varianciaanalízis (egyszeres osztályozás)*. Magyarország: Nyugat-magyarországi Egyetem.
106. Zemann, M., Majewsky, M. & Wolf, L., 2016. Accumulation of pharmaceuticals in groundwater under arid climate conditions e Results from unsaturated column experiments. *Chemosphere*, 154. kötet, pp. 463-471.

14 SAJÁT TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

1 Tóth Márton

Kitermeléssel felszínre került nehézfémek viselkedése ércbányák területén

In: Szűcs Péter, Tompa Richárd (szerk.)

Doktoranduszok Fóruma Műszaki Földtudományi Kar Szekciókiadvány: Kiadó: Miskolci Egyetem

Tudományszervezési és Nemzetközi Osztály. Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, 2011.11.08

Miskolc: pp. 111-116.

Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos

2 Tóth Márton

Nehézfémek migrációjának vizsgálata felhagyott bányatérsegekben.: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet

Magyarországi Régióban 2012 Konferencia. Szolnoki Főiskola, Szolnok, 2012. május 10. Konferencia kiadvány,

Kiadja: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága. ISBN 978-963-7064-28-9. Szekesztette: Pokorádi László. Debrecen 2012.

ELEKTRONIKUS MŰSZAKI FÜZETEK 11: pp. 347-353. (2012)

Folyóíratcikk/Szakeikk/Tudományos

3 Tóth Márton, Kovács Balázs

Modeling of water quality change in catchment of abandoned ore mine site

In: Zoltán Gribovszki, Kamila Hlavčová, Péter Kalicz, Silvia Kohnová (szerk.)

Egyéb szerzőség: Péter Csáfordi (sajtó alá rend.);

HydroCarpath, Catchment processes in regional hydrology: from experiment to modeling in Carpathian drainage

basins. Konferencia helye, ideje: Sopron, Magyarország, 2012.10.28-2012.10.30. (Nyugat-Magyarországi Egyetem)

Sopron: Nyugat-magyarországi Egyetem Kiadó, 2012. pp. 1-7. (ISBN:978-963-334-069-1)

Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

Lektorált.

4 Tóth Márton, Lénárt László

A TALAJFAGY ÁRVÍZ KIALAKULÁSÁRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA A BÜKKBEN A SZINVA-FORRÁS ÉS AZ NV-17-ES KARSZTFÍGYELŐ KÚT VÍZSZINTVÁLTOZÁSAI ALAPJÁN HIDROGEOLOGIAI MODELLEZÉS CÉLJÁRA

In: Nyári D (szerk.)

Kockázat - Konfliktus - Kihívás: A VI. Magyar Földrajzi Konferencia, a MERIEXWA nyitókonferencia és a Geográfus Doktoranduszok Országos Konferenciájának Tanulmánykötete. 1059 p.

Konferencia helye, ideje: Szeged, Magyarország, 2012.09.05-2012.09.07. Szeged: SZTE TTK Természeti Földrajzi és Geoinformatikai Tanszék, 2012. pp. 888-896. (ISBN:978-963-306-175-6)

Befoglaló mű link(ek): [autopszia](#)

Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

5 Tóth Márton

A NEHÉZFÉMEK MIGRÁCIÓJÁNAK MODELLEZÉSE A RUDABÁNYAI MEDDŐHÁNYÓKBAN

In: Szűcs Péter, Tompa Richárd (szerk.)

Doktoranduszok Fóruma Műszaki Földtudományi Kar Szekciókiadvány. Konferencia helye, ideje: Miskolc,

Magyarország, 2012.11.08 Miskolc: Miskolci Egyetem Tudományszervezési és Nemzetközi Osztály, pp. 75-80.

Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos

6 Balázs Zákányi, Péter Szűcs, Márton Tóth

Sensitivity of DNAPL transport simulations concerning the relative permeability data

In: Szöcs T, Főrizs I (szerk.)

Proceedings of the IAH Central European Groundwater Conference 2013. Konferencia helye, ideje: Mórahalom, Magyarország, 2013.05.08-2013.05.10. Szeged: Szegedi Egyetemi Kiadó, 2013. pp. 137-141. (ISBN:978-963-306-

217-3) Link(ek): [Teljes dokumentum](#) Befoglaló mű link(ek): [REAL](#)

Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

7 Fejes Zoltán, Tóth Márton, Darabos Enikő, Sűrű Péter, Lénárt László

Szivárgás hidraulikai vizsgálatok a Szerencsi Rioltutfa Formációban

In: Wanek F, Gagyí Pálffy A, Varga B (szerk.)

XV. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia: 15th Mining, Metallurgy and Geologic Conference. 212 p.

Konferencia helye, ideje: Bistrita, Románia, 2013.04.04-2013.04.07. Kolozsvár: Erdélyi Magyar Műszaki

Tudományos Társaság (EMT), pp. 116-120.

Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 8 Kántor Tamás, Tóth Márton, Kovács Balázs
Investigation of transport modelling and soil structure influencing effect of biodiesel by-product in agricultural soils
GEORGICON FOR AGRICULTURE: A MULTIDISCIPLINARY JOURNAL IN AGRICULTURAL SCIENCES 18:(3) pp. 57-70. (2013)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos

- 9 Lénárt László, Szegediné Darabos Enikő, Czesznak László, Kovács Péter, Hernádi Béla, Balla Béla, Sűrű Péter, Tóth Márton
A Bükki Karsztvízszint Észlelő Rendszer (BKÉR) 1992-es létrejöttének oka és célja, a mérőrendszer üzemeltetése, kapcsolódások más projektekhez, főbb eredmények 2013-ig, jövőbeni céljai
In: Pokorádi László (szerk.)
Műszaki Tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban 2013: konferencia előadásai. 518 p.
Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2013.06.04 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2013. pp. 40-49. (Elektronikus Műszaki Füzetek; 13.) Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban (ISBN:978-963-7064-30-2) Befoglaló mű link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 10 Szegediné Darabos Enikő, Miklós Rita, Tóth Márton, Sűrű Péter, Lénárt László
Hidrokémiai paraméterek vizsgálata a Garadna-forrásban
In: Pokorádi László (szerk.)
Műszaki Tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban 2013: konferencia előadásai. 518 p.
Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2013.06.04 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2013. pp. 81-90. (Elektronikus Műszaki Füzetek; 13.) Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban (ISBN:978-963-7064-30-2) Befoglaló mű link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 11 Tóth Márton, Kovács Balázs
DETERMINATION OF MOBILE AND TOTAL HEAVY METAL CONTENT OF WASTE DUMP SAMPLES OF RUDABÁNYA BY SEQUENTIAL EXTRACTION
In: Zákányi Balázs, Faur Krisztina Beáta (szerk.)
IX. Kárpát-medencei környezettudományi konferencia: Konferencia kiadvány. Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, 2013.06.13-2013.06.15. Miskolc: Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar, 2013. pp. 329-335. (ISBN:978-963-358-032-5) Befoglaló mű link(ek): [OSZK](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 12 Tóth Márton, Kovács Balázs
A rudabányai meddőhányók felszíni és felszínalatti vizek minőségére gyakorolt hatásának vizsgálata
In: Szilávik Lajos, Kling Zoltán, Szigeti Edit (szerk.)
XXXI. Országos Vándorgyűlés : Magyar Hidrológiai Társaság. Konferencia helye, ideje: Gödöllő, Magyarország, 2013.07.03-2013.07.05. Budapest: Magyar Hidrológiai Társaság (MHT), 2013. Paper 130. (ISBN:963-8172-31-0)
Befoglaló mű link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 13 Tóth Márton, Kovács Balázs, Czinkota Imre
SZEKVENCIALIS EXTRAKCIÓS VIZSGÁLATOK RUDABÁNYAI MEDDŐHÁNYÓ MINTÁKON
In: Pokorádi László (szerk.)
Műszaki Tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban 2013: konferencia előadásai. 518 p.
Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2013.06.04 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2013. pp. 74-80. (Elektronikus Műszaki Füzetek; 13.) Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban (ISBN:978-963-7064-30-2) Befoglaló mű link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 14 Tóth Márton, Móricz Ferenc, Kovács Balázs
Investigation of heavy metals extraction from surface samples of a waste dump of Rudabánya
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 2:(3) pp. 45-50. (2013)Link(ek): [Teljes dokumentum](#), [Matarika](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos

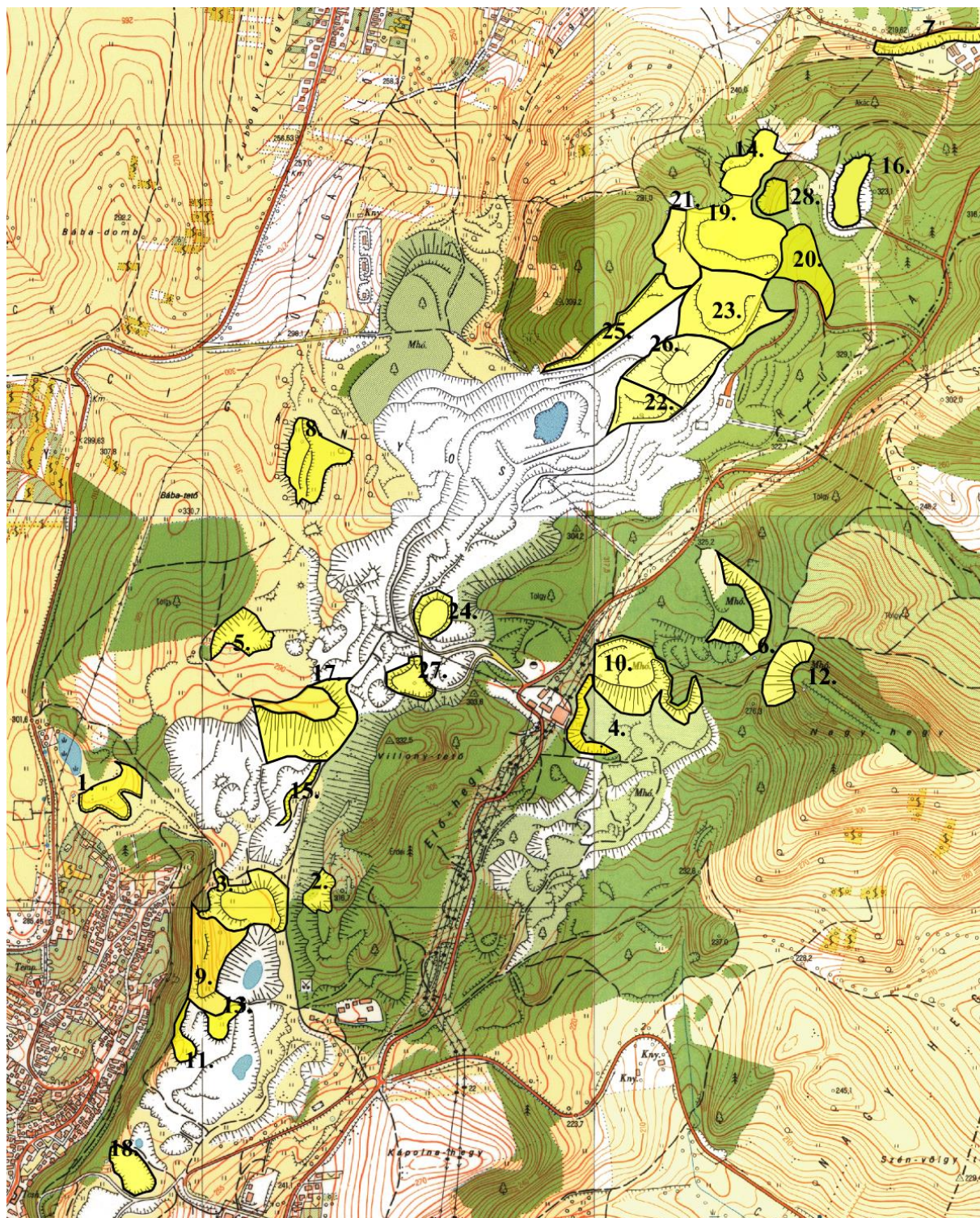
-
- 15 Andrea Kolencsikné Tóth, Nóra Gonda, Zsombor Fekete, Márton Tóth, István Székely, Balázs Zákányi, Ferenc Móricz, Balázs Kovács
Physical And Chemical Characterization of Red Mud in Terms of its Environmental Effects
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 3:(5) pp. 129-138. (2014)Link(ek): [Teljes dokumentum](#), [Matarka](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos
- 16 Balázs Kovács, Imre Czinkota, János Szanyi, Tamás Bozsó, Márton Tóth, Lino Busuttill
The permeability of laser drilled laterals in sandstone reservoirs
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 3:(5) pp. 83-91. (2014)Link(ek): [Teljes dokumentum](#), [Matarka](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos
Függő idéző: 1 Összesen: 1
- 17 Balázs Zákányi, Márton Tóth
Application of Relative Permeability Measurements to Improve Remediation Process Modeling Accuracy
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 3:(5) pp. 139-144. (2014)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos
- 18 Fejes Zoltán, Szűcs Péter, Tóth Márton, Pitty Helga Velkisz
A nagyigmándi keserűvizek vízföldtani bemutatása
In: Szilávik Lajos, Kling Zoltán, Szigeti Edit (szerk.)
Magyar Hidrológiai Társaság XXXII. ORSZÁGOS VÁNDORGYŰLÉS. Konferencia helye, ideje: Szeged, Magyarország, 2014.07.02-2014.07.04. Budapest: Magyar Hidrológiai Társaság (MHT), 2014. p. CD. 8 p.
(ISBN:978-963-8172-32-7)Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 19 Lénárt László, Herndi Béla, Szegediné Darabos Enikő, Debnár Zsuzsanna, Czesznak László, Tóth Márton
The importance of Bükk Karst Water Monitoring System (BKWMS) in researching the relations of cold and warm karst waters in the area
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 3:(5) pp. 107-117. (2014)Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos
- 20 Márton Tóth, Imre Czinkota, Balázs Kovács
Application of a modified analytical solutions of transport equation to determine longitudinal dispersivity
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 3:(5) pp. 99-105. (2014) Link(ek): [Teljes dokumentum](#), [Matarka](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos
- 21 Szegediné Darabos Enikő, Miklós Rita, Tóth Márton, Lénárt László
Investigation of discharge and hydrochemical data of Garadna spring
In: Zsigmond AR, Szigyártó IL, Szikszai A (szerk.)
X. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 320 p. Konferencia helye, ideje: Kolozsvár, Románia, 2014.03.27-2014.03.29. Kolozsvár: Ábel Kiadó, pp. 202-206. Link(ek): [Teljes dokumentum](#) Befoglaló mű
link(ek): [Egyéb URL](#), [Egyéb URL](#)
Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 22 Szegediné Darabos Enikő, Miklós Rita, Tóth Márton, Lénárt László
Hydrogeological investigation of the Garadna catchment area
GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 3:(5) pp. 119-127. (2014) Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos
- 23 Szegediné Darabos Enikő, Tóth Márton, Lénárt László, Czesznak László, Hernádi Béla, Tóth Katalin
Vízszinteken alapuló karsztvízkészlet meghatározási módszer első eredményei a Bükkben
-

ELEKTRONIKUS MŰSZAKI FÜZETEK pp. 343-350. (2014) Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Folyóiratcikk/Szaccikk/Tudományos

- 24 Szegediné Darabos Enikő, [Tóth Márton](#), Lénárt László
Karsztvízkészlet-meghatározás módszertani fejlesztése a Bükk példáján
In: Wanek F, Prokop Z (szerk.)
XVI. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia: 16th Mining, Metallurgy and Geology Conference. Konferencia helye, ideje: Székelyudvarhely, Románia, 2014.04.03-2014.04.06. Kolozsvár: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), pp. 248-252. Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 25 Székely István, Juhász Tamara, [Tóth Márton](#), Kolencsikné Tóth Andrea
Savas bányavíz kezelésére irányuló laboratóriumi vizsgálatok
In: Pokorádi László (szerk.) Műszaki Tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban 2014. 435 p.
Konferencia helye, ideje: Szolnok, Magyarország, 2014.05.13 Debrecen: MTA Debreceni Akadémiai Bizottság, 2014. pp. 148-153. (Elektronikus Műszaki Füzetek; 14.) (ISBN:978-963-508-752-5) Befoglaló mű link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 26 [Tóth Márton](#), Giber Alexandra, Czinkota Zsuzsanna
Determination of transport parameters of waste dumps of Rudabánya in column tests
In: Zsigmond AR, Szigyártó IL, Szikszai A (szerk.)
X. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 320 p. Konferencia helye, ideje: Kolozsvár, Románia, 2014.03.27-2014.03.29. Kolozsvár: Ábel Kiadó, pp. 232-236. Befoglaló mű link(ek): [Egyéb URL](#), [Egyéb URL](#)
Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 27 [Tóth Márton](#), Möricz Ferenc, Ling Erika, Juhász Tamara, Kovács Balázs
Rudabányai meddőhányók-minták nehézfém tartalmának vizsgálatára használt módszerek bemutatása
In: Wanek F, Prokop Z (szerk.)
XVI. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia: 16th Mining, Metallurgy and Geology Conference. Konferencia helye, ideje: Székelyudvarhely, Románia, 2014.04.03-2014.04.06. Kolozsvár: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), pp. 253-257.
Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 28 Miklós Rita, [Tóth Márton](#), Szegediné Darabos Enikő, Lénárt László
VÍZKÉMIAI ADATOK FELHASZNÁLÁSA KARSZTVÍZ DOMBORZATI TÉRKÉP PONTOSÍTÁSÁRA
In: Bodzás Sándor (szerk.)
MŰSZAKI TUDOMÁNY AZ ÉSZAK-KELET MAGYARORSZÁGI RÉGIÓBAN 2015. 591 p.
Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2015.06.11 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2015. pp. 71-76.(ISBN:978-963-7064-32-6) Link(ek): [Teljes dokumentum](#) Befoglaló mű link(ek): [Egyéb URL](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 29 Miklós Rita, Szegediné Darabos Enikő, [Tóth Márton](#), Hernádi Béla, Lénárt László
Vízkeimiai adatok felhasználási lehetőségei
In: XVII. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia. Konferencia helye, ideje: Déva, Románia, 2015.03.26-2015.03.29. Kolozsvár: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), pp. 134-137.
Befoglaló mű link(ek): [Autopszia \(e\)](#)
Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 30 Szegediné Darabos Enikő, [Tóth Márton](#), Czesznak László, Lénárt László, Hernádi Béla
Új típusú vízkészlet meghatározás a Bükkben
In: Veress M; Zentai Z (szerk.)
Karsztfejlődés XIX. Abstract kötet. Konferencia helye, ideje: Bük, Magyarország, 2015.05.28-2015.05.29. Szombathely: Nyugat-magyarországi Egyetem Savaria Egyetemi Központ, pp. 125-136. Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos

- 31 Szegediné Darabos Enikő, Miklós Rita, Tóth Márton, Lénárt László
A 2014/2015-ÖS ÉV FONTOSABB KUTATÁSI IRÁNYAI ÉS ERED-MÉNYEI A BÜKKBEN = THE MAIN RESEARCH PROGRAMS AND THEIR RESULTS OF THE YEAR 2014/2015 IN THE BÜKK MOUNTAIN
KARSZTFEJLŐDÉS 20: pp. 29-47. (2015)
Link(ek): [REAL](#), [DOI](#), [Teljes dokumentum](#)
Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos
- 32 Szegediné Darabos Enikő, Lénárt László, Tóth Márton, Miklós Rita, Hernádi Béla, Czesznak László
A Bükk karsztvizei: Hosszú adatsorok alkalmazási lehetőségei
MÉRNÖK ÚJSÁG 22:(7-8) pp. 17-19. (2015)
Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Folyóiratcikk/Szakcikk/Ismeretterjesztő
- 33 Tóth Márton, Szegediné Darabos Enikő, Fejes László, Lénárt László
A mezőkövesdi termálkutak hosszútávú vízminőség elemzése: Long term water quality analysis of the thermal wells of Mezőkövesd
In: Zs Fekete (szerk.)
Proceedings of the 11th International Scientific Conference on Mineral Waters of the Carpathian Basin. Konferencia helye, ideje: Herlany, Szlovákia, 2015.09.03-2015.09.04. Miskolc: University of Miskolc, 2015. pp. 1-17.(ISBN:[978-963-358-096-7](#))Link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 34 Tóth Márton, Ling Erika, Kovács Balázs
Telített és telítetlen szivárgás vizsgálata rudabányai meddőhányó mintákban
In: Bodzás Sándor (szerk.) MŰSZAKI TUDOMÁNY AZ ÉSZAK-KELET MAGYARORSZÁGI RÉGIÓBAN 2015.
591 p. Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2015.06.11 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2015. pp. 537-542.(ISBN:[978-963-7064-32-6](#))Befoglaló mű link(ek): [Egyéb URL](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 35 Tóth Márton, Kovács Balázs
Középpontban Rudabánya
MÉRNÖK ÚJSÁG 22:(7-8) pp. 20-22. (2015)
Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos
- 36 Zákányi Balázs, Kovács Balázs, Tóth Márton, Kolencsikné Tóth Andrea, Mikita Viktória
KLÓROZOTT SZÉNHIIDROGÉNEK TRANSPORT-MODELLEZÉSI VIZSGÁLATA EGY MÁTRAJ MINTATERÜLETEN
In: Bodzás Sándor (szerk.) MŰSZAKI TUDOMÁNY AZ ÉSZAK-KELET MAGYARORSZÁGI RÉGIÓBAN 2015.
591 p. Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2015.06.11 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2015. pp. 77-82. (ISBN:[978-963-7064-32-6](#)) Befoglaló mű link(ek): [Egyéb URL](#)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos
- 37 Turai Endre, Baracza Krisztián, Szilvási Marcell, Tóth Márton, Szűcs Péter, Kovács Balázs, Földessy János, Madarász Tamás
Környezetszennyezések vizsgálata geoelektromos geofizikai módszerekkel
In: Németh Norbert (szerk.)
Természeti erőforrásaink az észak-magyarországi térségben: Az előadások összefoglalói. 106 p.
Konferencia helye, ideje: Sárospatak, Magyarország, 2016.08.24-2016.08.27. Budapest: Magyarhoni Földtani Társulat, 2016. pp. 11-12. (ISBN:[9789638221629](#)) Befoglaló mű link(ek): [Teljes dokumentum](#)
Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat/Tudományos
- 38 TURAI ENDRE, TÓTH MÁRTON, FÖLDESSY JÁNOS
Meddőhányó állapotvizsgálata geoelektromos geofizikai módszerekkel
Magyarország
INVERZIÓS ANKÉT 2016 Konferencia, MTA Miskolci Akadémiai Bizottság, Miskolc, 2016. november 14., konferencia előadás (2016)
Egyéb/Nem besorolt/Tudományos

15 MELLÉKLETEK



1. melléklet: A rudabányai meddőhányók áttekintő térképe (Tóth, 2008)



2. melléklet: A 24-es számú meddőhányó a Rudabányai-tó DNy-i végében (szerző saját felvétele)

3. melléklet: A 13-as meddőhányó mérési eredményei

		MSZ sor eredményei					Tessier sor eredményei		
	mg/kg	Cu	Zn	Pb		mg/kg	Cu	Zn	Pb
Minta azonosító	LA	k.h.a	k.h.a	k.h.a	LA		k.h.a	k.h.a	k.h.a
	1/1	k.h.a	k.h.a	k.h.a	1/1		k.h.a	k.h.a	k.h.a
	1/2	k.h.a	k.h.a	k.h.a	1/2		k.h.a	k.h.a	k.h.a
	1/3	k.h.a	k.h.a	k.h.a	1/3	Víz	k.h.a	k.h.a	k.h.a
	1/4	k.h.a	k.h.a	k.h.a	1/4		k.h.a	k.h.a	k.h.a
	1/5	k.h.a	k.h.a	k.h.a	1/5		k.h.a	k.h.a	k.h.a
	2/1	k.h.a	k.h.a	k.h.a	2/1		k.h.a	k.h.a	k.h.a
	2/2	k.h.a	k.h.a	k.h.a	2/2		k.h.a	k.h.a	k.h.a
Minta azonosító	LA				LA		5,7	46,0	1,1
	1/1				1/1	Kicsérélhető	1,7	31,0	6,9
	1/2				1/2		0,0	89,0	8,8
	1/3				1/3		2,5	61,0	7,4
	1/4				1/4		2,5	262,0	2,8
	1/5				1/5		0,9	47,0	2,8
	2/1				2/1		2,9	26,0	4,2
	2/2				2/2		0,0	24,0	9,0
Minta azonosító	LA	61,0	348,0	222,2	LA		65,3	392,0	43,3
	1/1	1689,6	690,2	319,0	1/1	Karbonát kötött	1625,3	681,0	0,0
	1/2	73,7	1062,8	710,3	1/2		61,0	811,0	350,8
	1/3	51,0	280,9	379,6	1/3		90,5	258,0	200,5
	1/4	46,6	2469,4	349,2	1/4		74,5	2788,0	141,4
	1/5	110,1	629,8	313,0	1/5		82,1	700,0	67,6
	2/1	69,2	503,1	319,1	2/1		65,1	547,0	6,2
	2/2	75,6	253,5	185,3	2/2		48,0	279,0	0,0
Minta azonosító	LA	35,4	143,4	85,6	LA		59,0	40,4	194,0
	1/1	1202,4	273,0	328,6	1/1	Szerveshez kötött	1624,3	261,7	366,1
	1/2	71,6	578,2	357,4	1/2		84,6	246,6	330,3
	1/3	24,9	205,0	216,4	1/3		0,0	137,3	155,3
	1/4	45,6	336,0	283,0	1/4		43,9	1133,4	207,8
	1/5	82,1	383,6	161,8	1/5		74,3	286,5	215,9
	2/1	102,5	394,0	214,0	2/1		62,0	165,4	162,5
	2/2	57,5	284,6	131,8	2/2		37,8	115,6	72,4
Minta azonosító	LA	50,9	184,6	7,6	LA		108,5	592,6	91,3
	1/1	6863,0	820,0	49,8	1/1	Szulfidokban kötött	5418,7	1090,3	417,8
	1/2	78,5	585,0	10,2	1/2		122,9	983,4	434,6
	1/3	28,2	206,8	0,0	1/3		111,7	497,7	277,9
	1/4	50,4	346,0	79,8	1/4		54,6	1746,1	425,0
	1/5	124,2	424,8	85,4	1/5		385,7	2913,0	308,8
	2/1	200,1	541,6	45,2	2/1		342,5	886,1	514,7
	2/2	160,5	511,0	40,2	2/2		250,2	886,4	333,2

A koncentrációk az adott szekvenciában kioldott anyagmennyiséget jelölik, ahol 0 ott a kioldott mennyiség kisebb volt, mint az előtte lévő lépcsőben
k.h.a.:kimutatási határ alatt

4. melléklet: A 15-ös meddőhányó mérési eredményei

MSZ sor eredményei					Tessier sor eredményei				
	mg/kg	Cu	Zn	Pb		mg/kg	Cu	Zn	Pb
Minta azonosító	1	na	na	na	1	1,0	488,9	12,3	
	2	na	na	na	2	1,5	434,9	4,9	
	3	na	na	na	3	1,2	15,2	2,3	
	4	na	na	na	4	0,8	1,8	2,1	
	5	na	na	na	5	0,9	1,1	2,2	
	6	na	na	na	6	1,6	6,1	3,3	
	7	na	na	na	7	1,2	4,4	3,0	
	8	na	na	na	8	1,4	12,3	3,9	
	9	na	na	na	9	1,7	11,0	4,4	
	10	na	na	na	10	0,6	2,6	3,9	
Minta azonosító	1				1	1,4	1194,0	162,4	
	2				2	1,1	485,0	223,7	
	3				3	1,3	225,0	11,1	
	4				4	1,1	123,0	14,2	
	5				5	2,7	67,0	10,9	
	6				6	4,4	99,0	12,6	
	7				7	2,5	174,0	11,8	
	8				8	1,3	171,0	6,2	
	9				9	1,7	337,0	15,8	
	10				10	3,6	109,0	9,0	
Minta azonosító	1	215,5	8148,6	19270,2	1	191,6	21926,0	14377,6	
	2	690,0	1718,6	6401,7	2	583,9	1928,0	5635,3	
	3	599,9	1878,5	1461,5	3	396,7	1547,0	770,9	
	4	172,6	1273,3	1253,9	4	125,9	1022,0	699,8	
	5	367,8	1032,3	596,9	5	240,3	931,0	0,0	
	6	271,9	1138,4	559,9	6	278,6	1039,0	198,9	
	7	396,1	1283,3	547,1	7	293,5	984,0	230,0	
	8	247,3	2361,2	811,9	8	220,7	2213,0	367,5	
	9	293,8	2954,5	1028,7	9	236,3	2683,0	535,9	
	10	244,7	1092,5	1604,3	10	185,4	862,0	761,3	
Minta azonosító	1	81,5	12962,5	0,0	1	112,5	631,0	0,0	
	2	98,5	256,5	841,5	2	312,0	4776,0	598,1	
	3	0,0	0,0	0,0	3	298,8	2246,3	714,3	
	4	0,0	0,0	0,0	4	121,3	1144,3	370,2	
	5	97,3	144,7	248,9	5	274,4	65,4	418,1	
	6	64,5	107,5	186,9	6	100,5	54,1	177,2	
	7	4,7	0,0	129,9	7	134,3	207,0	154,7	
	8	0,0	0,0	0,0	8	118,6	453,9	249,0	
	9	108,5	0,0	230,9	9	261,2	707,1	195,8	
	10	0,0	0,0	0,0	10	145,1	252,3	375,0	
Minta azonosító	1	0,0	0,0	0,0	1	143,0	6669,0	5920,0	
	2	0,0	4586,0	0,0	2	195,0	4601,0	1453,9	
	3	0,0	1846,3	0,0	3	311,2	4411,7	461,2	
	4	14,6	1616,9	0,0	4	179,2	2945,7	646,8	
	5	6,0	130,0	0,0	5	561,1	1261,6	559,5	
	6	0,0	60,0	0,0	6	288,5	1042,9	377,8	
	7	0,0	48,3	0,0	7	310,7	975,0	367,0	
	8	15,3	0,0	0,0	8	250,4	1167,1	427,3	
	9	0,0	0,0	0,0	9	310,8	2107,9	620,5	
	10	2,7	148,9	0,0	10	186,4	1071,7	798,7	

A koncentrációk az adott szekvenciában kioldott anyagmennyiséget jelölik, ahol 0 ott a kioldott mennyiség kisebb volt, mint az előtte lévő lépcsőben

5. melléklet: A 24-es és 27-es meddőhányók mérési eredményei

		Tessier sor eredményei				
mg/kg		Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
24-es mhó.	Víz	k.h.a.	k.h.a.	3,5	k.h.a.	k.h.a.
27-es mhó.		k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.
24-es mhó.	Kicserélhető	7,8	14,1	1,9	16,6	6,2
27-es mhó.		14,0	18,5	k.h.a.	21,1	7,0
24-es mhó.	Karbonát kötött	71,0	105,4	431,0	346,3	194,8
27-es mhó.		67,2	39,8	88,4	111,4	263,6
24-es mhó.	Szerveshez kötött	217,0	386,6	820,6	54325,1	1461,4
27-es mhó.		401,5	153,1	346,1	25019,5	2468,6
24-es mhó.	Szulfidokban kötött	337,3	669,8	334,5	0	2081,6
27-es mhó.		360,4	323,2	621,0	86088,0	3944,8

A koncentrációk az adott szekvenciában kioldott anyagmennyiséget jelölik, ahol 0 ott a kioldott mennyiség kisebb volt, mint az előtte lévő lépcsőben

k.h.a.: kimutatási határ alatt

6. melléklet: Oszlopkísérlet szabványok (Naka, et al., 2016)

	ISO (2007)	CEN(2004)	NEN(2004)	DIN(2009)	USEPA(2013)	Nordest (1995)
Cél vegyület	Szervetlen és szerves	Szervetlen	Szervetlen	Szervetlen és szerves	Szervetlen és szerves	Szervetlen
Oszlop méretei ^a	30±5 cm · 5 vagy 10 cm	30±5 cm · 5 vagy 10 cm	≥20 cm · 5 cm	≥, mint az átmérő 4-szerese · 5 vagy 10 cm	30 cm · 5 cm	legalább 20 cm · 5 cm
Szilárd anyag	Talaj vagy talajszerű anyag	Hulladék	Szilárd földes, köves anyag és hulladék	Szemcsés anyag	Szemcsés anyagok széles skálája	Szemcsés hulladék anyag: hamu, salak
Szemcse méret	Max. 4 mm (>95%)	5 cm ^b : <4 mm (≥95%) 10 cm ^b : <4 mm (≤80%) és ≥10 mm (≤5%)	Max. 4 mm (>95%)	Max. 32 mm	Max. 2,5 mm	Max. 4 mm
Tömörítés	5 réteg, 3 alréteg/réteg. Tömörítés: 3-szor 125 g-os vagy 500 g-os verőkost használva 20 cm-ről	5 réteg, 3 alréteg/réteg. Tömörítés: 3-szor 125 g-os vagy 500 g-os verőkost használva 20 cm-ről	5 cm/réteg. Tömörítés: 4-szer 200 g-os verőkost használva 20 cm-ről	Verőkost használva(1,2–2 g/cm ² 20 cm-ről), gumikalapács (5-ször, óvatosan), vagy a szitagép vibrációját használva	5 réteg, verőkos nélkül	Kompaktálás nélkül
Módszer	Alulról felfelé áramlás	Alulról felfelé áramlás	Alulról felfelé áramlás	Alulról felfelé áramlás	Alulról felfelé áramlás	Alulról felfelé áramlás
Kimosó oldat	0,001 M kalcium-klorid oldat	víz	víz	víz	víz vagy 0,001 M kalcium-klorid oldat	salétrom savval pH 4-re beállított víz
Egyensúly	2 nap	3 nap	18 és 72 óra között	2 óra	21±3 óra	nincs meghatározva
Áramlási sebesség	15 cm/nap	15 cm/nap	0,021 · m ₀	q=(1·π·r ² ·n)/(t·60)	0,5-1 oldat/szilárd arány per nap	0,03-0,1 oldat/szilárd arány per nap
Minták száma	7	7	7	4	9	4-től 5-ig

^a magasság·átmérő

^b az oszlop átmérője

A 6. mellékeltben szereplő szabványok jegyzéke:

ISO/TS 21268-3, Soil quality – Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials – Part 3: Up-flow percolation test, International Standardization Organization, 2007-07.

CEN/TS 14405, Characterization of waste – Leaching behaviour tests –Up-flow percolation test (under specified conditions), European Committee for Standardization, 2004–06.

NEN 7373 (nl), Leaching Characteristics – Determination of the Leaching of Inorganic Components from Granular Materials with a Column Test – Solid Earthy and Stony Materials, Netherlands Normalisatie Instituut, Delft, 2004(01).

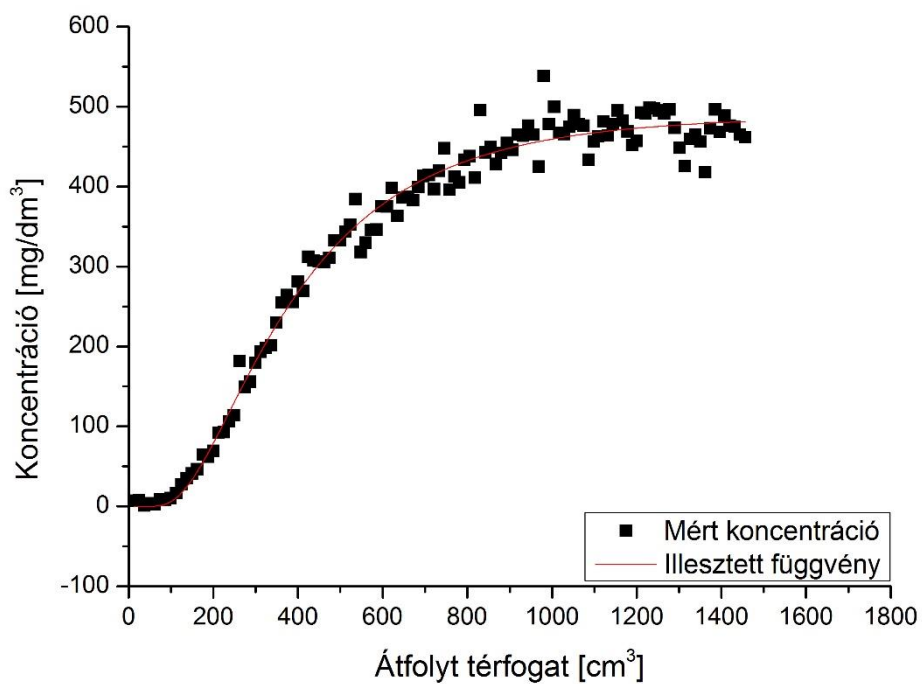
DIN 19528, Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm – Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest. Leaching of solid materials k Percolation method for the joint examination of the leaching behaviour of organic and inorganic substances for materials with a particle size up to 32 mm – Basic characterization using a comprehensive column test and compliance test using a quick column test, German Standardization Organization, Deutsches Institut für Normung, 2009-01.

US EPA Method 1314, Liquid-solid partitioning as a function of liquid-to-solid ratio for constituents in solid materials using an up-flow percolation column procedure, United States Environmental Protection Agency, USA, 2013-01.

Nordtest Method NT ENVIR 002, Solid Waste, Granular Inorganic Material: Column Test, Nordest Method, Finland, 1995.

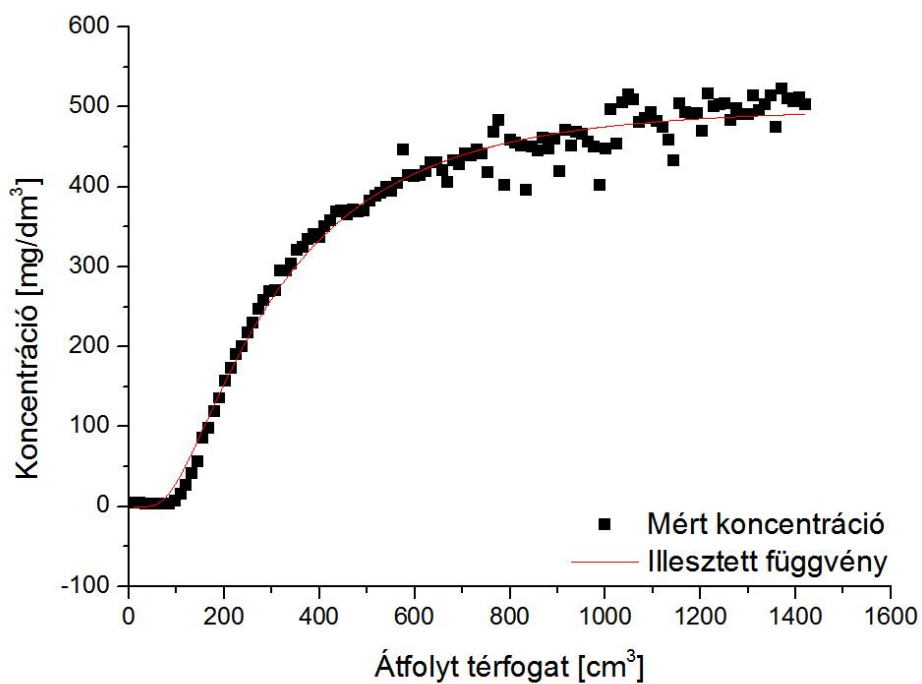
7. melléklet: A 27-es meddőhányó kioldási oszlopkísérleteinek eredményei

	Telítetlen szivárgás				Telített szivárgás				F arány	F _{5%}	SzD _{5%}
	27. mh				27. mh						
	1. ism.	2. ism.	3. ism.	Átlag	1. ism.	2. ism.	3. ism.	Átlag			
pH	7.62	7.63	7.61	7.62	7.64	7.61	7.73	7.66	1.2	7.7	-
eH	149.40	151.40	158.20	153.00	158.40	135.80	130.00	141.40	1.6	7.7	-
TDS [mg/dm³]	427.83	444.44	432.27	434.85	339.40	308.22	334.08	327.23	98.7	7.7	30.08
Ca [mg/dm³]	79.49	87.90	83.34	83.58	63.02	61.52	63.80	62.78	68.1	7.7	7.00
Mg [mg/dm³]	20.92	23.72	22.96	22.53	15.20	14.37	14.54	14.70	80.4	7.7	2.43
Na [mg/dm³]	0.69	0.70	0.67	0.69	1.65	1.54	1.44	1.54	193.6	7.7	0.17
K [mg/dm³]	12.61	9.50	9.05	10.39	14.30	8.87	7.81	10.33	0.0	7.7	-
Fe [mg/dm³]	0.78	0.08	0.08	0.31	0.07	0.16	0.05	0.09	0.8	7.7	-
Mn [mg/dm³]	0.59	0.36	0.33	0.42	0.08	0.09	0.07	0.08	17.7	7.7	0.23
Cu [mg/dm³]	0.07	0.02	0.02	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.7	7.7	-
Zn [mg/dm³]	0.77	1.08	0.98	0.95	0.32	0.38	0.31	0.34	41.0	7.7	0.26
HCO ₃ ⁻ [mg/dm³]	76.24	89.19	90.63	85.35	83.44	80.56	80.56	81.52	0.7	7.7	-
Cl ⁻ [mg/dm³]	10.68	1.94	9.22	7.28	6.31	0.73	0.49	2.51	2.1	7.7	-
SO ₄ ²⁻ [mg/dm³]	225.00	230.00	215.00	223.33	155.00	140.00	165.00	153.33	67.8	7.7	23.60



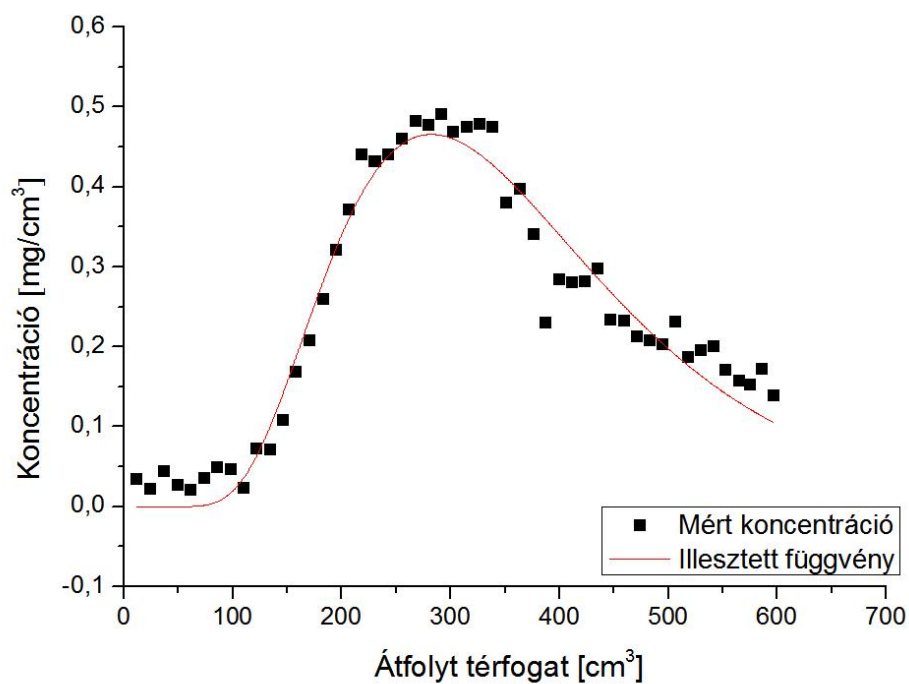
	C_0	v	x	μ	α_L	R	A	n_0	r^2
Mértékegység	[mg/dm ³]	[cm/s]	[cm]	[1/s]	[cm]	[-]	[cm ²]	[-]	[-]
Érték	653	0,13	57,5	7,10E-04	15,3	2,03	10,17	0,44	0,98
Standard hiba	-	-	-	2,42E-05	1,4	0,06	-	-	-

8. melléklet: A 0,01 mólos cink oldat áttörési görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei



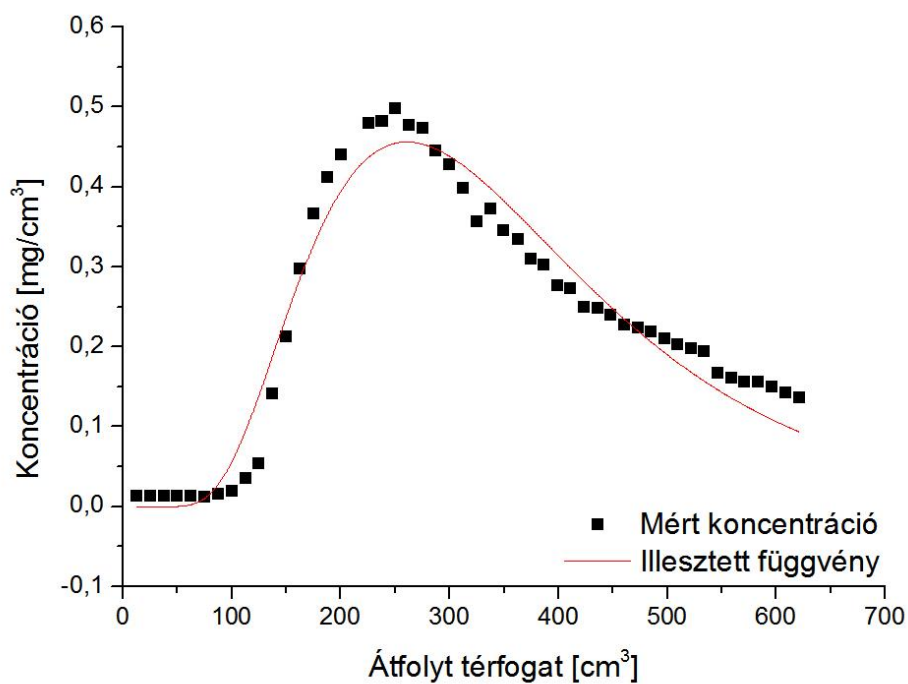
	C_0	v	x	μ	α_L	R	A	n_0	r^2
Mértékegység	[mg/dm ³]	[cm/s]	[cm]	[1/s]	[cm]	[-]	[cm ²]	[-]	[-]
Érték	549	0,04	57,5	7,13E-05	19,6	1,91	10,17	0,36	0,98
Standard hiba	-	-	-	7,20E-06	1,7	0,05	-	-	-

9. melléklet: A 0,01 mólus mangán oldat áttörési görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Van Genuchten-függvény paraméterei



	M	A	n_0	R	μ	v	α_L	x	r^2
Mértékegység	[mg]	[cm ²]	[-]	[-]	[1/s]	[cm/s]	[cm]	[cm]	[-]
Érték	326	10,17	0,38	1,59	3,21E-04	0,02	6,3	57,5	0,94
Standard hiba	-	-	-	0,02	1,53E-05	-	0,4	-	-

10. melléklet: A cink impulzus koncentráció görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei



	M	A	n_0	R	μ	v	α_L	x	r^2
Mértékegység	[mg]	[cm ²]	[-]	[-]	[1/s]	[cm/s]	[cm]	[cm]	[-]
Érték	274	10,17	0,38	1,48	5,45E-04	0,04	7,9	57,5	0,95
Standard hiba	-	-	-	0,02	3,31E-05	-	0,5	-	-

11. melléklet: A mangán impulzus koncentráció görbéje az átfolyt térfogat függvényében és az illesztett Gauss-függvény paraméterei

12. melléklet: A Van Genuchten-függvény parciális deriváltjai (a független változó az idő)

Longitudinális diszperzivitás szerint:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \alpha L} \left(1/2 C_0 \left(e^{\frac{1}{2} \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2} \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) + e^{\frac{1}{2} \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) \right) \right) = \\ & 1/2 C_0 \left(\left(-\mu x \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} \alpha L^{-1} v^{-1} - 1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-2} v^{-1} \right) e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) \right. \\ & \quad - 2 e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} e^{-1/4 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} R^{-1} t^{-1}} \left(-t \mu \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} - 1/4 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) v R t (\alpha L v R t)^{-3/2} \right) (\sqrt{\pi})^{-1} \\ & \quad + \left(\mu x \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} \alpha L^{-1} v^{-1} - 1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-2} v^{-1} \right) e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) \\ & \quad \left. - 2 e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} e^{-1/4 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} R^{-1} t^{-1}} \left(t \mu \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} - 1/4 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) v R t (\alpha L v R t)^{-3/2} \right) (\sqrt{\pi})^{-1} \right) \end{aligned}$$

Retardációs faktor szerint:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial R} \left(1/2 C_0 \left(e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) + e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) \right) \right) = \\ & 1/2 C_0 \left(-2 e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} e^{-1/4 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} R^{-1} t^{-1}} \left(1/2 \frac{x}{\sqrt{\alpha L v R t}} - 1/4 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) \alpha L v t (\alpha L v R t)^{-3/2} \right) (\sqrt{\pi})^{-1} \right. \\ & \quad \left. - 2 e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} e^{-1/4 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} R^{-1} t^{-1}} \left(1/2 \frac{x}{\sqrt{\alpha L v R t}} - 1/4 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) \alpha L v t (\alpha L v R t)^{-3/2} \right) (\sqrt{\pi})^{-1} \right) \end{aligned}$$

Irreverzibilis szorpció állandó szerint:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(1/2 C_0 \left(e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) + e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(Rx + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) \right) \right) =$$

$$\begin{aligned}
& 1/2 C_0 \left(-x e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(R x - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) v^{-1} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} \right. \\
& + 2 e^{1/2 \left(v - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} e^{-1/4 \left(R x - v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} R^{-1} t^{-1}} t \alpha L (\sqrt{\pi})^{-1} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \\
& + x e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} \operatorname{erfc} \left(1/2 \left(R x + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right) (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right) v^{-1} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} \\
& \left. - 2 e^{1/2 \left(v + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right) x \alpha L^{-1} v^{-1}} e^{-1/4 \left(R x + v \sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} t \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} R^{-1} t^{-1}} t \alpha L (\sqrt{\pi})^{-1} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\mu \alpha L}{v}} \right)^{-1} (\sqrt{\alpha L v R t})^{-1} \right)
\end{aligned}$$

13. melléklet: A Gauss-függvény parciális deriváltjai (a független változó az idő)

Longitudinális diszperzivitás szerint:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \alpha L} \left(1/2 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} A^{-1} n_0^{-1} R^{-1} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1} \right) = \\
& 1/8 M \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} \alpha L^{-2} v^{-1} t^{-1} A^{-1} n_0^{-1} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1} - 1/4 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} \pi v t A^{-1} n_0^{-1} R^{-2} \left(\frac{\pi \alpha L v t}{R} \right)^{-3/2}
\end{aligned}$$

Retardációs faktor szerint:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial R} \left(1/2 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} A^{-1} n_0^{-1} R^{-1} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1} \right) = \\
& 1/2 M \left(-1/2 \left(x - \frac{vt}{R} \right) \alpha L^{-1} R^{-1} - 1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1} \right) e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} A^{-1} n_0^{-1} R^{-1} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1} - 1/2 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} A^{-1} n_0^{-1} R^{-2} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1} \\
& + 1/4 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} \pi \alpha L v t A^{-1} n_0^{-1} R^{-3} \left(\frac{\pi \alpha L v t}{R} \right)^{-3/2}
\end{aligned}$$

Irreverzibilis szorpció állandó szerint:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(1/2 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} e^{-\mu t} A^{-1} n_0^{-1} R^{-1} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1} \right) = \\
& -1/2 M e^{-1/4 \left(x - \frac{vt}{R} \right)^2 R \alpha L^{-1} v^{-1} t^{-1}} t e^{-\mu t} A^{-1} n_0^{-1} R^{-1} \left(\sqrt{\frac{\pi \alpha L v t}{R}} \right)^{-1}
\end{aligned}$$

14. melléklet: Vizminták kezelése és tartósítása MSZ EN ISO 5667-3:2004 alapján

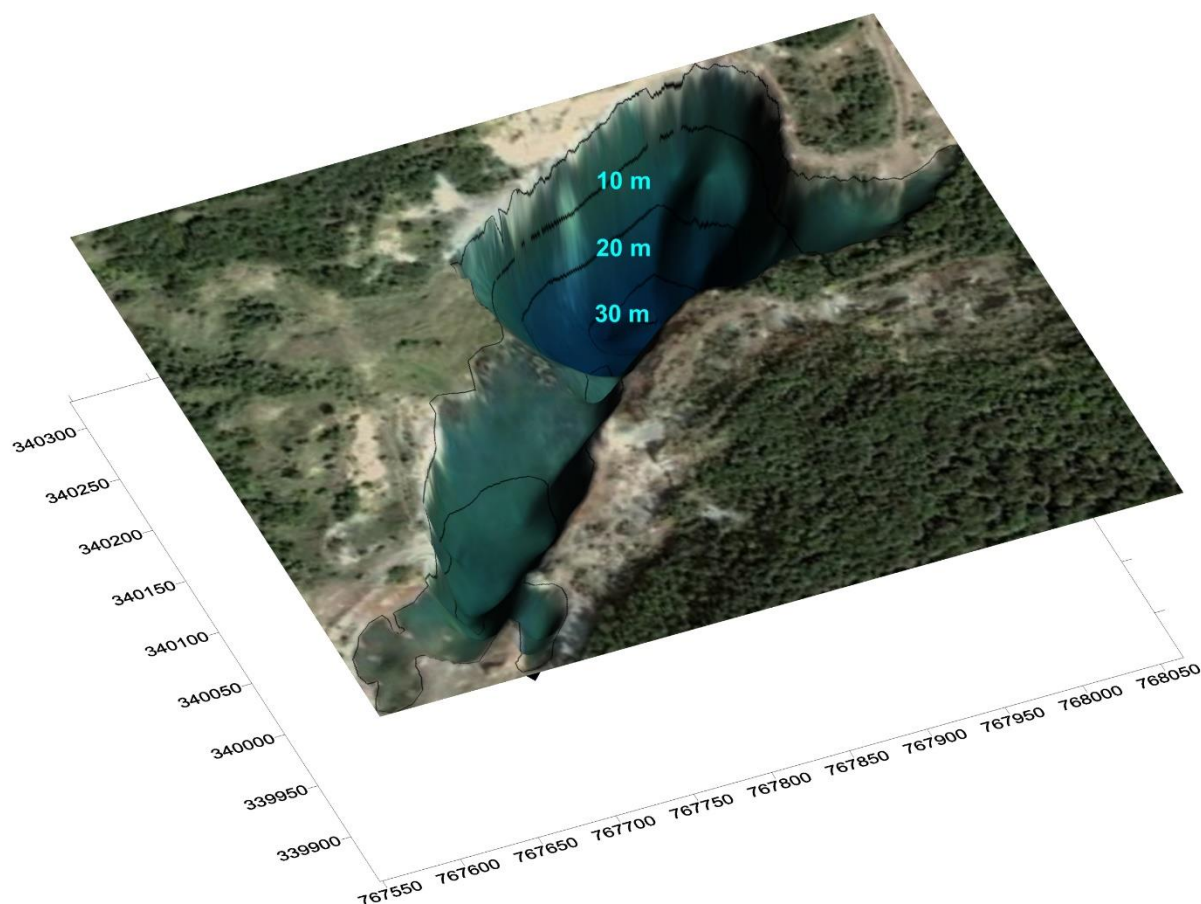
MSZ EN ISO 5667-3:2004				
Paraméter	Mintatartó anyaga	Térfogat, töltési mód	Tartósítás	Maximum tárolási idő
<i>Savasság, lúgosság (lehetőleg helyszínen)</i>	M vagy Ü	500 ml, légmentesen	1-5 °C	24 óra
<i>Szulfát, klorid (helyszínen szűrjük) ISO 10304-1</i>	M vagy Ü	500 ml	1-5 °C	24 óra
<i>Kalcium</i>	M vagy Ü	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap
<i>Vezetőképesség (lehetőleg helyszínen)</i>	M vagy BÜ	100 ml, légmentesen	1-5 °C	24 óra
<i>Vas</i>	Savval mosott M vagy BÜ	100 ml	Savanyítás sósavval pH 1 -2-re, légköri oxigén kizárásával	7 nap
<i>Magnézium</i>	Savval mosott M vagy BÜ	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap
<i>Mangán</i>	Savval mosott M vagy BÜ	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap
<i>pH</i>	M vagy Ü, légmentesen	100 ml	1-5 °C	6 óra
<i>Kálium</i>	M	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap
<i>Nátrium</i>	M vagy Ü	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap
<i>Szulfát</i>	M vagy Ü	200 ml	1-5 °C	1 hónap
<i>Cink</i>	Savval mosott M vagy BÜ	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap
<i>Réz</i>	Savval mosott M vagy BÜ	100 ml	Savanyítás salétromsavval pH 1 -2-re	1 hónap

Jelölés magyarázat:

M-műanyag

Ü-üveg

BÜ-barna üveg



*15. melléklet: A Rudabányai-tó medrének 2,5D ábrázolása Németh Á. mérései alapján
(Németh & Kovács, 2011)*

16. melléklet: Az általános környezeti állapotjelzők mért értékei a 2017.07.18-i mérés során, a 8. mintavételi pontban

Mélység	T	pH	eH	DO		EC
				mg/l	%	
m	°C	-	mV			mS/cm
0 m	25,00	8,15	178,00	8,08	101,10	3,36
1 m	24,20	-	-	8,37	101,80	3,46
2 m	24,00	8,15	197,70	8,38	101,50	3,47
3 m	23,90	-	-	8,36	101,20	3,62
4 m	23,70	7,99	229,90	8,30	100,10	3,62
5 m	20,00	-	-	12,94	144,50	3,77
6 m	16,20	8,04	260,30	12,84	130,30	3,77
7 m	13,20	-	-	12,49	121,40	3,71
8 m	11,30	7,97	256,60	12,60	117,40	3,76
9 m	9,70	-	-	12,53	112,40	3,73
10 m	8,70	7,95	266,60	12,30	107,80	3,77
11 m	7,80	-	-	12,78	109,40	3,79
12 m	7,50	7,87	274,10	12,37	105,30	3,79
13 m	7,30	-	-	12,40	105,10	3,88
14 m	7,40	7,68	283,90	10,47	88,70	3,87
15 m	7,20	-	-	3,14	26,50	4,11
16 m	7,00	7,54	286,60	0,44	3,70	4,18
17 m	6,80	-	-	0,23	2,00	4,18
18 m	6,70	7,47	285,00	0,11	1,00	4,19
19 m	6,60	-	-	0,08	0,70	4,19
20 m	6,60	7,44	71,50	0,07	0,60	4,19
21 m	6,60	-	-	0,06	0,50	4,19
22 m	6,60	7,42	24,20	0,05	0,40	4,19
23 m	6,50	-	-	0,05	0,40	4,19
24 m	6,50	-	-	0,04	0,40	4,19
25 m	6,50	7,41	5,20	0,04	0,30	4,19
26 m	6,50	-	-	0,03	0,30	4,19
27 m	6,50	-	-	0,03	0,30	4,19
28 m	-	-	-	-	-	-
29 m	-	-	-	-	-	-
30 m	6,4	7,38	-13,4	0,03	0,3	4,19