

Ólomszennyezés vertikális migrációja a Toka-patak árterén

Lázár Bence

III. éves kémia-környezettan szakos hallgató

Témavezetők:

**Horváth Ákos ELTE Atomfizikai Tanszék,
Fügedi Ubul Magyar Állami Földani Intézet**

**Országos Felsőoktatási
Környezettudományi Diákkonferencia**

2004

Tartalomjegyzék

1. Ólomipar és emisszió	3
Termelés és felhasználás	3
A gyöngyösoroszi bánya környezeti szennyezése	5
2. A diákköri munka céljai.....	10
3. Mintavételi és mérési eljárás	11
A mintavétel helyszínének kiválasztása	11
Mintavétel	13
Mintavételi jegyzőkönyv	13
Minták előkészítése XRF analízisre	16
A mérés elvi alapjai.....	17
A mérés kiértékelésének módszere	17
4. Mérési eredmények.....	22
Standardok mérési eredményei, kalibráció	22
Ólom kalibrációja	22
Réz kalibrációja	23
Cérium kalibrációja	24
A szisztematikus hiba becslése.....	25
Nehézfémek vertikális profiljának mérési eredményei.....	27
Az ólom.....	27
A cink.....	31
A cérium	33
PIXE mérések.....	35
5. Összefoglalás	37
Bibliográfia	39
Köszönetnyilvánítás	41

1. Ólomipar és emisszió

Termelés és felhasználás

Iparosodott társadalmunk egyik jól ismert környezeti szennyezője az ólom. Egy részről az ólomipar főbb egységei azok, amelyek révén ezt a címet kiérdemelte; ezek az ólobányák, a színesfémkohók, a végtermékek előállítására emelt gyárak, valamint az újrahasznosító üzemek. Más részről az ólomtartalmú készülékeket és anyagokat felhasználók gondatlansága valamint a felhasználás módja is erősítette az ólom környezetvédelmi problémák között betöltött potenciális negatív szerepét.

Persze ezek a tényezők nem okoznának gondot, ha mindennapjaink során kevés vagy éppen semennyi ólomra sem lenne szükségünk, de a statisztikai adatok alapján tudjuk, hogy erről szó sincs: például 1991-ben a bányákból származó elsődleges termék ólomra számolva 3,3 millió tonna volt, hulladékfém olvasztásából pedig további 5,6 millió tonna ólomhoz jutottunk. A kapott több millió tonna Pb felhasználása sokrétű. A környezetvédelem szempontjából sokáig veszélyes módon motorhajtóanyagok adalékanyagaként ólom-tetraetil ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) formájában használták. Ma legnagyobb szerepe gépjárművek savas kémiai áramforrásoként van. Szintén nagy mennyiségben alkalmazzák a festékiparban (mínium, ólomfehér, krómsárga), ötvöző anyagként (lágyszorítón, betűfém), saválló tartályok bevonására, sugárzások árnyékolására (pl. monitoroknál) stb. Tehát a felhasználás jelentős mértékű. Evvel együtt már minden faktor elég nagy ahhoz, hogy az emberiség hatása az ólom által a Földre számottevő legyen. Ezt a johannesburgi konferencia nyomán az alábbi szimbolikus képlettel foglalom össze:

$$I_{\text{Pb}} = N_{\text{Pb}} \cdot f_{\text{Pb}} \cdot t_{\text{Pb}}$$

ahol I_{Pb} az ólom általi Földre gyakorolt hatást,

az N_{Pb} az ólomfelhasználó emberek számát,

az f_{Pb} ezek személyenkénti fogyasztását,

a t_{Pb} pedig a felhasználás közben alkalmazott technológiák környezetkárosító tulajdonságának relatív mértékét jelenti.

Magyarországon durván a rendszerváltásig az ólomipar majdnem minden eleme megtalálható volt, ma már szinte csak a felhasználói oldal létezik. Ennek oka, hogy az utóbbi évtizedek honi „környezetvédelmi forradalma” során az emberek felismerték az itteni ólommal foglalkozó üzemek nagy t_{Pb} értékének következményeit.

Ez vezetett például a hírhedt Metallochemia színesfémkohójának elhúzódozó ügyéhez, továbbá ahhoz, hogy megszűnt a – szintén a Metallochemia kezelésében lévő – másik üzem, mely az ólomakkumulátorokat készítette elő az NDK-ba való szállításra, ahol újraolvasztották azokat. Ettől számítva folyamatos az út- vagy inkább helykeresés Magyarországon, ti. hogy hol létesítsenek használt akkumulátorokat újrahasznosító gyárat. Ennek a nyomait követhetjük időről időre a médiában: először Gyöngyösoroszin, utána öt faluval arrébb Apcon, majd Monokon, Komlón, mostanában Vekerden próbálkoznak a különböző vállalatok HAF-ot, vagyis Használt Akkumulátor Feldolgozót telepíteni. A forgatókönyv szinte mindig ugyanaz: először a cég új munkahelyeket illetve pénzt, adót ígér, a lakosság a tervet elfogadja, ellenvetés nincs. Utána megismerik az emberek a környezetvédelmi kockázatokat, a korábbi eseteket a Metallochemiával valamint Gyöngyösoroszin, elvesztik bizalmukat, és a helyi falu vagy a környező települések lakói tiltakozni kezdenek, végül az új HAF üzem terve zátonyra fut. Ennek leglátványosabb eredménye az első faluban, Gyöngyösoroszin van, mégpedig a félig elkészült HAF üzem torzója.



Fotó: Fügedi Ubul

Gyöngyösoroszin volt már az ólomiparral az embereknek korábbi tapasztalatuk, ugyanis itt zárták be 1985 végén Magyarország utolsó ólom-cinkérc bányáját, miután gazdaságtalanná vált a kitermelés. Megjegyzem a bánya már a 60-as évektől dotációra szorult. A működés felfüggesztése a veszteségességen kívül szerintem

környezetvédelmi okokra vezethető vissza, ugyanis a zárást követő év nyarán már jött is a KÖJÁL, ellenőrizni a lakosság állandó bejelentéseit, miszerint a bánya felől az áradásokkal szürke anyag jön ... és meg is érkezünk a dolgozat tágabb témájához, a gyöngyösoroszi bánya környezeti hatásaihoz, de kezdjük ezt is a legelején.

A gyöngyösoroszi bánya környezeti szennyezése

A gyöngyösoroszi ólom- és cinkérc-előfordulás területén már a középkor óta bányásztak különböző színesfémeket. A korai bányászat összes volumene a meddőhányókból következőleg néhány ezer köbméter volt. Nagyipari termelés céljából kutatásokat először 1926-ban az Urikány-Zsilvölgyi Kőszénbánya Rt. kezdett, de a cink világpiaci árának csökkenése miatt elálltak terveiktől. 1949-ben a Gyöngyösi Ércbánya Vállalat is megvizsgálta a kitermelés lehetőségeit és a kedvezőbb feltételek hatására 1952-ben megkezdte a bányászatot.

Fennállása során a bánya mintegy 29.000 t ólom, 65.000 t cink, 0,8 t arany, 29 t ezüst, 70.000 t pirit, 280 t réz és 60 t kadmium tartalmú színport tudott értékesíteni. A kitermelt mennyiség hozzávetőlegesen fél százaléka (800 t), valamint 150.000 m³ flotációs zagy a feldolgozás közben és után a környezetbe jutva szürke üledékként jelent meg a bánya mellett folyó Toka-patak árterén.

A patak melletti telkek tulajdonosai felfigyeltek a szürke homokra és tapasztalták, hogy a termés az általa elborított területeken romlik, ezért panaszt tettek az Állami Népegészségügyi Tisztiorvosi Szolgálat elődjénél.

A bejelentések és egy per, valamint környezetvédelmi vizsgálatok miatt 1986-tól máig több mint egy tucat kutatócsoport vizsgálódott a szennyezett területen. A vizsgálatok célja volt eldönteni hogy

1. valóban van-e környezetszennyezés,
2. az milyen kiterjedésű,
3. honnan származhat,
4. ténylegesen honnan származik és
5. hogyan érdemes kezelni.

A Heves megyei ÁNTSz, az ELTE TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, a BME Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszéke, az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet Finomszerkezet-vizsgáló Laboratóriuma, a MÁFI Észak-magyarországi Területi Földtani Szolgálat, a Környezetgazdálkodási Intézet, az MTA Geokémiai Kutató Laboratóriuma, az ELTE Közöttani és Geokémiai Tanszéke vizsgálataira és saját méréseire támaszkodva a Magyar Állami Földtani Intézet Geokémiai Főosztálya a kutatások során adott – sokszor egymásnak ellentmondó – válaszokat kritikusán és elemző módon összefoglalta és megalkotta a szennyezés földtani modelljét. Főbb következtetések többé-kevésbé zárt gondolatmenet útján az alábbi módon érhetők el:

1. A környezetszennyezés valós, mivel

1.1. a Heves megyei ÁNTSz 169 helyi növény minta elemzése során a zöldségfélékben kadmiumból és ólomból, gabonafélékben pedig rézből talált határérték feletti koncentrációt, amit az ELTE vizsgálatai is megerősítettek. Gombáknál – azok nehézfém akkumuláló képessége miatt – valószínűleg több elem mennyisége is meghaladja a szabályokban megengedettet. Ezek miatt az ÁNTSz a patak jobb és bal oldali 60 m-es sávját veszélyeztetettnek minősítette és azon zöldség termesztését nem javasolja.

1.2. megállapították, hogy a talajok ólom-, kadmium-, cink-, arzén- és rézkoncentrációi helyenként szintén határérték feletti. A koncentráció-anomáliák foltokban helyezkednek el, a lencse, pászta alakú torlatok hossza néhány száz méter lehet, szélességük ugyancsak becslés alapján 5-40 méter. Ezeken a területeken van egy általános, a környezeténél jóval szennyezettebb réteg, ami szabad szemmel is könnyen azonosítható sárga színe alapján. A szelvényeknek ez a legnagyobb átlagos szemcseméretű tagja, sárga homoknak is nevezik. Ebből tematikus ásványtani vizsgálatokkal ferroszilícium ötvözetek voltak kimutathatók, amit a gyártási folyamat részeként a nehézsuszpenziós elődúsításnál adalékanyag formájában használtak. Ez egyúttal azt is bizonyítja, hogy a szennyezés a Gyöngyösi Ércbánya Vállalat valamelyik elődúsítási üzem utáni egységéből származik.

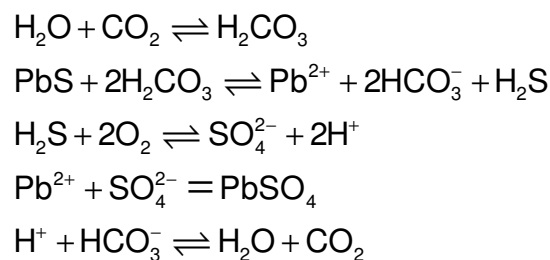
1.3. a számottevő szennyezés kezdete az ötvenes évek elejére esik. Ez azért biztos, mert a talajszelvényekben a ^{137}Cs koncentráció növekedése csaknem egybeesik az ólom, arzén, antimon és higany mennyiségének

gyarapodásával. A cézium 137-es izotópja pedig tudvalevő, hogy a felszín feletti atomrobbantásokkal és atomreaktor-balesetekkel, tehát első alkalommal 1945-ben került a légkörbe és ülepedett ki abból többek között a gyöngyösi talajokra is. Természetesen a ^{137}Cs mennyisége kizárólag kvalitatív megállapításokat enged meg, mert a többi felsorolt elemtől a fizikai-kémiai tulajdonságai eltérők, valamint felezési ideje 30,1 év.

2. A szennyezés kiterjedését megbecsülni nem könnyű, mert a természetes érc kibúvások mállott anyaga a nehézfémek háttérértékeit viszonylag magasan tartja. Az hogy mi ezen a területen a normális, a korrelálatlanság hipotézisével becsülhető. Az ólom esetében a háttér és az anomália küszöbértéke a MÁFI szerint 75 g/t. A számolt küszöb alapján körülhatárolhatók a szennyezett területek, bár ez rendkívül költségigényes. Alternatív megoldásként lehet használni a szennyezés terjedésének földtani modelljét, ami képes néhány torlatképződési helyet kijelölni, persze ha már ismert, hogy a toxikus nehézfémek milyen fázisban és hogyan terjedtek.

3. A szennyezés lehetséges és megemlített forrásai

3.1. a bányavíz, mivel a kitermelés következtében a járatok nyitása és szellőztetése megnövelték a szulfidos ércek oxidációs termékeinek mennyiségét, és egyúttal jelentősen csökkentették a pH-t (2,9-re) az alábbi kémiai reakciók miatt (az ólom példáján bemutatva);



3.2. a meddőhányó

3.2.1. szél által szállítva,

3.2.2. a csurgalékvízzel és erózióval folyamatosan,

3.2.3. gátszakadások alkalmával;

3.3. a mállott telérek;

3.4. nehézfém tartalmú kezeletlen hulladékok;

3.5. és az üzem különböző egységei a nem megfelelő működés következtében.

4. Válogatás a számba vett lehetséges forrásokból

4.1. Tudjuk, hogy a szennyezés kísérlőjeként ferroszilícium mindig jelen van, tehát a nehézfém tartalmú üledék döntő hányada nem bányavíz eredetű. Egyébként a bányavíz napi egy-két ezer, 50-100 g/m³ oldott nehézfém tartalommal tényleg terhelte a patakot 1979-ig, amíg meg nem építették a Bence-völgyi víztisztítót és a zagy tározót, amit ma is gyarapítanak a meszezéssel kicsapott fémek.

4.2.

4.2.1. Az aeroszol formájában való terjedés szintén kizárt, ugyanis közvetlen mérésekkel kimutatták, hogy a szálló por összetétele normális.

4.2.2. A flotációs meddőhányó anyagából évi 1 m³-t visz el a csapadék és percnként 1-10 liter csurgalékvíz szállít fémeket oldott állapotban – egyik sem elegendő a megfigyelt szennyezés kialakulásához.

4.2.3. A gátszakadás már annál inkább jelenthet valós okot. Feltehetően 1954-ben, 1960-ban, 1964-ben voltak szürke üledéket terítő áradások. Kun Béla bányamérnök megemlékezik az 1964-esről, ekkor a saját meddővel kerített hányó öt méteres szakaszon mondta föl a szolgálatot és így több ezer m³ zagy szabadult a völgyre.

4.3. A természetes eredettel operáló magyarázatok csak félig helytállóak, mert ugyan léteznek a Toka-patak völgyének felső részén ún. szóródási udvarok, melyek kilométeres hosszúságúak és párszáz méter szélességűek, de ezek csak a magas háttér okai, ami geológiai értelemben rövid idő alatt természetes úton nem változik ilyen jelentősen.

4.4. Technogén hatások

4.4.1. Felfedeztek a meddőhányókon illegálisan lerakott galvániszapot. Az eddigi pontokban bemutattuk, hogy a hányók állékonysága már jó, innét szennyezéstől nem kell tartani. Ezen kívül csak a kadmiumszennyezésre adhatna kielégítő magyarázatot.

4.4.2. Szóba jöhetne a galvániszapon kívül még elhagyott színesfém tartalmú hulladék, például ólom-akkumulátor, de ilyen jelentős mennyiségben nem találtak.

4.5. Komenczi Bertalan országgyűlési képviselő hívta föl a figyelmet az ércdúsító üzem technológiai hiányosságainak és lazaságainak várható következményeire. Például arra, hogy amikor az ércdúsító üzemből a meddőt a hányókra juttatták, és a Toka-patak felett áthaladó zagyvezetékben a maximum 0,2 mm szemcsenagyságú maradék kőzet megrekedt, akkor ezt a fenékürítő csövön keresztül egyenesen a patakba eresztették.

Tehát a Toka-patak völgyének ma is meglévő szennyezése a nagyipari termelésre vezethető vissza és főként a gátszakadásokkal valamint az ércelőkészítő üzem helytelen működésével magyarázható.

5. Egy ilyen nagy kiterjedésű, már-már regionális méretű szennyezett terület rehabilitációja igen nagy feladat. Ezt mutatja az is, hogy a kutatásokon kívül már több környezetvédelmi tanulmány foglalkozott a negatív antropogén hatások feltérképezésével és felszámolásával. Elsőként a Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium az „Érces meddőhányók hatásterületének” tisztázásakor, utána az Ipari és Kereskedelmi Minisztérium indító feljegyzése a Hulladék Akkumulátor Feldolgozó üzem telepítésekor, napjainkban pedig az ÁPV Rt. költségén a Mecsekérc Környezetvédelmi Részvénytársaság készít tájrehabilitációs tervet. Ez utóbbinál a tervek elkészítésére két évet és 518 MFt-ot szánnak, utána pedig várhatóan rekultiválják a meddőhányót, a zagy tározót, és a hivatalosan csak felfüggesztett működésű bányát bezárják. A szennyezett talajok sorsa valószínűleg megoldatlan marad, hiszen ilyen mennyiségnél gondolni sem lehet végleges tervre, mindössze csak kockázatbecslésre és a termelési korlátozások érvényben tartására. Esetleg még sor kerülhet a víztározók és zagy tározó nehézfém tartalmú iszapjának eltávolítására, mert így legalább a szennyezés utánpótlását megszüntetnék.

2. A diákköri munka céljai

A talajminták többségét – mint említettük – mechanikusan a talaj felső 0-20 és 20-40 centiméteréről vették. Azt, hogy a nehézfémek koncentrációja hogyan alakul a talajban, kis számú fúrás alapján vizsgálták és kevesen. Ismert például egy 80 cm mély feltárás, bár ez nem elég reprezentatív. Ezen kívül a szennyeződés dinamikájára csak más területek hasonló méréseiből és a helyi szennyeződés történetéből lehet következtetni. Így hát itt a kitűnő lehetőség, hogy a kialakult kontaminációnak nagyobb mélységű eloszlását és esetleges migrációját alaposabban tárgyaljuk.

Elsősorban az eddigiek során felmerült legtoxikusabb nehézfém, az ólom, valamint a környezetvédelmi szempontból szintén figyelemre méltó cink vertikális profilját kívánjuk meghatározni szennyezett területen. E két elem fizikokémiai tulajdonságai részben eltérőek, ezért – főként mozgékonyaságuk különbségéből adódóan – koncentráció arányaik eltérése várható. Erre az összehasonlító elemzésünkkel fogunk fényt deríteni.

Célunk továbbá, hogy a kontamináció létrejöttének összefoglalásához, a vizsgálataink eredményeihez és konzekvenciáihoz minél több, a téma iránt érdeklődő illetve érintett könnyen hozzájuthasson; egyáltalán tudomást szerezzen róla, ezért hozzáférhetővé tesszük az elektronikus világhálón az ELTE által nyújtott tárhelyen. A weblap címe tokapatak.ini.hu, frissítve a konferencia időpontja előtt és után, 2004. március és április végén lesz.

3. Mintavételi és mérési eljárás

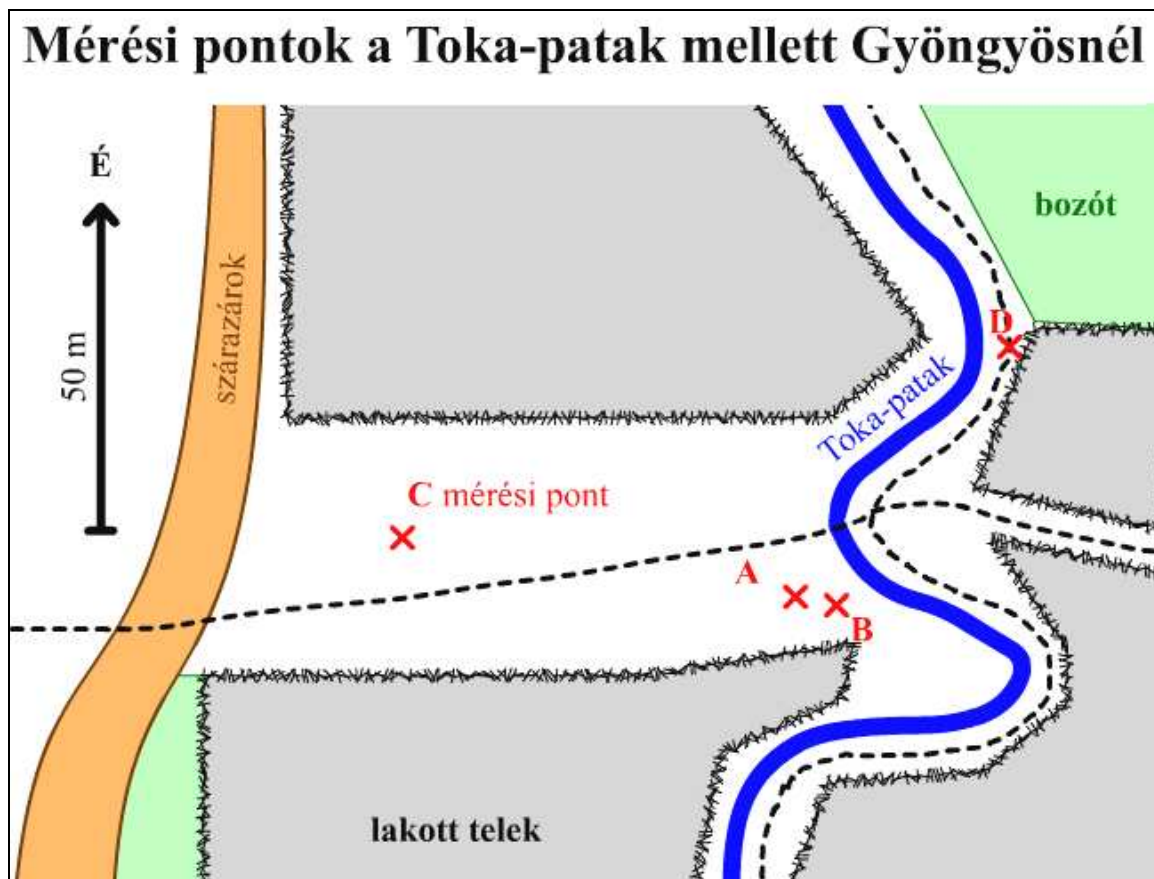
A mintavétel helyszínének kiválasztása

A Toka-patak bizonyítottan szennyezett 8 km-es szakaszán belül sűrűn vizsgált helyet választottunk, merthogy az eddig megtalált nehézfém tartalmú lencsék egyikének függőleges eloszlását akartuk vizsgálni. Fontos volt még a jó megközelíthetőség és a terep megfelelő átláthatósága, nyíltsága. Választásunk Gyöngyöstől 200, a víztárolótól 300 méter távolságban fekvő területre esett.

Itt négy fúrást telepítettünk, melyek helyét tudatosan jelöltük ki: az „A” és „B” szelvény egymástól öt méterre volt, ezzel a mintavétel és mérés reprodukálhatóságát kívántuk ellenőrizni. A pataktól 58 méterre vett „C” mintasorozatról úgy gondoltuk szennyezetlen lesz és a háttérkoncentrációkat fogja mutatni. A negyedik fúrás „D” szelvényét a másik partra, de ismét a patak közelébe telepítettük, méghozzá olyan helyen, ahol a patakmeder falában szabad szemmel is jól látható volt a sárga homok, ami valószínűleg a szennyezés fő részét tartalmazza.



A pontok helyét katonai térképen rögzítettük illetve GPS-szel a környező fontosabb tereptárgyakkal együtt koordinátaikat meghatároztuk. Ezen adatokból számítottuk a kiemelt talajszelvények pataktól való távolságát és készítettünk vázlatot a helyszínről, ami az előbbi katonai térképnél nagyobb felbontású, méréseinknek jobban megfelelő.



	É 47°46'	K 19°54'	távolság a pataktól	távolság az ároktól
"A" mérési pont	48,9"	31,1"	9 m	80 m
"B" mérési pont	49,0"	31,4"	4 m	84 m
"C" mérési pont	49,3"	28,6"	58 m	26 m
"D" mérési pont	50,5"	32,4"	3 m	90 m
gyalogút és patak metszéspontja	49,4"	31,3"	0 m	82 m
szárazárok és gyalogút metszéspontja	48,5"	26,7"	92 m	0 m
csatornanyílás a patakba	51,0"	32,2"	0 m	87 m

Mintavétel

Motoros fúróval egy-egy pontban vettük a talajmintákat. Minden esetben legalább a talajvíz szintjéig mentünk le. A kapott rögöket sorba raktuk és egy részét, 0,5 – 2 kg-ot szintenként, egy-egy jelzéssel ellátott polietilén tasakba gyűjtöttük. A rétegeket helyszíni megfigyeléseink alapján különítettük el és ez alapján határoztunk meg 10-150 cm-es különálló talajoszlopokat. A rétegek tulajdonságaiból ítélve réti illetve réti csernozjom talajokat találtunk.



A mintavételről részletes jegyzőkönyvet készítettünk, ez a következőkben olvasható. Ezen kívül fényképekkel dokumentáltuk a műveletek pontos módját és körülményeit.



Mintavételi jegyzőkönyv

időpont: 2002. november 3. 9:30 - 12:15
hely: Gyöngyös, a Toka-patak partja, a Gyöngyös-Rédei-víztárolótól észak felé 300 méterre
mintavétel módja: motoros fúróval, pontfúrással
mintavevők: Fügedi Ubul, Benkő Levente, Szekeres Tamás, Lázár Bence

szelvények	távolság a pataktól	talajvíz mélység	minták száma
	[m]	[cm]	[db]
A	10	240	5
B	8	255	6
C	70	290	11
D	2	220	9

szelvény	mélység [cm]	alapszín	színfoltok	szemcseméret	egyéb
A	0-20	sötétbarna		felső szint: kőzetliszt, agyagos	növénymaradványok
A	20-160	barna		agyagos kőzetliszt	néhány meszes ér, növénymaradványok
A	160-200	vörösbarna		homokos agyagos kőzetliszt	
A	200-230	világosbarna	vasborsók	kőzetliszt kőzettörmelékekkel	
A	230-300	középbarna	andezit törmelék	agyagos kavicsos kőzetliszt	centis kavicsok, pl. jáspis
B	0-30	barna	mészkonkréciók	felszíni feltöltés, kavicsos agyagos kőzetliszt, mederanyag	növénymaradványok, téglamorzsák
B	30-40	sárgásbarna	egy kevés limonitfolt, csillámszemcsék	fiatal feltöltés, másodlagos áthalmazódás	növénymaradványok, kisebb kőzettörmelékek, obszidián
B	40-50	barna; világosbarna	egy kevés mészfolt	agyagos kőzetliszt kisebb kőzettörmelékekkel	növénymaradványok
B	50-200	barna	140 alatt mészerekkel sűrűn behálózva	agyagos kőzetliszt kisebb kőzettörmelékekkel	
B	200-270	sárga, szürke	mészkonkréciók	agyagos finomhomok, kőzetliszt	tégla-, üvegmorzsa
B	270-280	sárga, szürke		agyagos finomhomok, kőzetliszt	jáspis és obszidián darabkák

B	280-290	sárga, szürke	limonitfoltok	agyagos finomhomok kőzetliszt	kőzettörmelékkel és egy teljes fűszál maradványával
B	290-300	barnásszürke	limonitfoltok	agyagos homokos kőzetliszt	egy levélmaradvány
C	10-60	barna		fiatal feltöltés, finom homokos durva kőzetliszt	növénymaradványok (gyökerek)
C	60-70	sötétbarna	néhány limonitfolt	agyagos kőzetliszt	növénymaradványok
C	70-200	sötétbarna	néhány limonitfolt	agyagos kőzetliszt	sok fű
C	200-250	vörösarna	meszes foltok	kőzetlisztes homok	
C	250-260	vörösseszürkésbarna	sötétfekete	agyagos kőzetliszt	fűszál, spárga
C	260-270	vörösseszürkésbarna	fekete, vörös foltok	agyagos kőzetliszt kisebb kavicssal	
C	270-280	vörösseszürkésbarna	limonit és mész	homokos agyagos kőzetliszt	
C	280-290	vörösseszürkésbarna		kavicsos (max. 1 cm), agyagos kőzetliszt	
C	290-300	vörösseszürkésbarna		kavicsos (max. 3 cm), agyagos kőzetliszt	
C	300-310	barna		kavicsos, agyagos közepszemű homok	
C	310-320	barna		kavicsos, agyagos közepszemű homok	fűszál, faszén
D	0-20	sötétbarnás-vörös	szürke és vörös foltos	feltöltés, agyagos kőzetliszt	növénymaradványok
D	20-50	vörössesárga	mészfoltok	apró szemű	növénymaradványok
D	50-80	vörössesbarna	vörös limonitfoltok	apró szemű kőzetlisztes homok	növénymaradványok
D	80-100	világosbarna	mészfoltok	apró szemű kőzetlisztes homok	növénymaradványok, faszén
D	100-120	világosbarna	mészfoltok	apró szemű kőzetlisztes homok	növénymaradványok, faszén
D	120-140	barna		agyagos homokos kőzetliszt	
D	140-200	szürkésbarna		agyagos kőzetliszt	jól tapad, gyurmaszerű
D	200-260	barna	limonitfoltok	homokos agyagos kőzetliszt	növénymaradványok, gyurmaszerű
D	260-300	barna	limonitfoltok	homokos agyagos kőzetliszt	gyurmaszerű

Minták előkészítése XRF analízisre

Az előkészítés során a 0,5 kg tömegű légszáraz talajtól a 0,6 g-os pasztillához szükséges anyaghoz három részmintavétellel jutottunk. Minden alkalommal az egyre kisebb talajmennyiséget alaposan homogenizáltuk, fokozatosan csökkentettük a maximális szemcseméretet és ügyeltünk az egymást követő részminták tömegarányának hasonlóságára, hogy a pasztilla megfelelően reprezentálja a mintavételi szintek szűk környezetét.

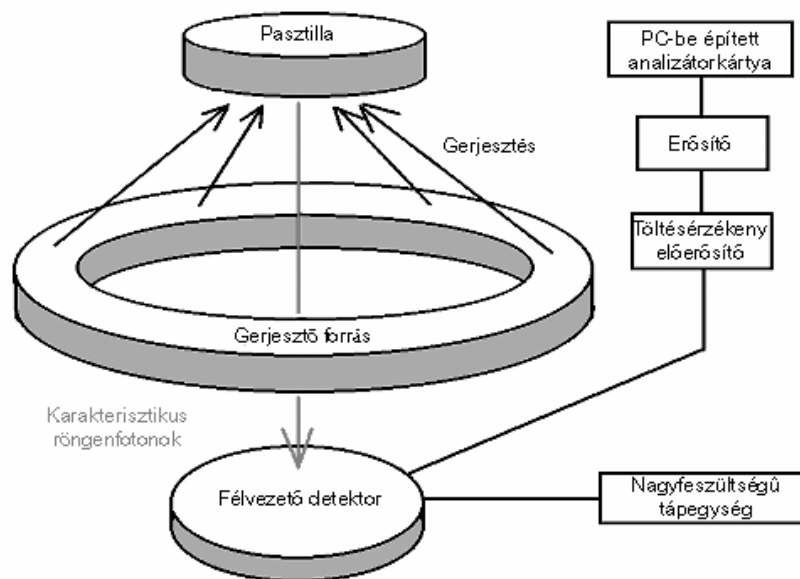
A mérendő mintamennyiséghez közvetlenül szükséges talajt dörzsmozsárban porítottuk szabad szemmel látható szemcseméret alá. A kapott kb. 0,6 g légszáraz port néhány csepp vízzel benedvesítettük és hidraulikus présben henger alakú pasztillává nyomtuk össze. A nedves pasztillát szobahőmérsékleten száradni hagytuk, majd analizáltuk.

Az ELTE Atomfizikai Tanszékén, ahol a mérést végeztük, korábban az ismertett módszert kiegészítették ragasztóval vagy kálim-jodiddal történő elkeveréssel. Az előbbit a növényi hamuból vagy laza talajból készült pasztilláknál alkalmazták, hogy javítsák a minta fizikai tulajdonságait, az utóbbit pedig városi földmintáknál főként a mérésnél fellépő mátrixhatás csökkentése érdekében. Most az agyagos talajok esetén kötőanyag alkalmazására nem volt szükség, a mikroszennyezők kimutatása pedig azok felhígulása miatt nehezebb lett volna.

A mérés elvi alapjai

Az energiadiszperzív röntgen-fluoreszcencia analízis során a mintát γ -fotonokkal gerjesztjük. Mi két féle γ forrással mértünk, kezdetben ^{241}Am -mal, később pedig ^{125}I -dal. A váltásra azért volt szükség, mert amerícium forrással az alacsonyabb gerjesztési energiájú elemek – pl. az ólom – kimutatási határa túl magas volt.

A gerjesztett atomok rendszámtól függő energiájú karakterisztikus fotonokat emittálnak, amit Si(Li) févezető detektorral alakítottunk elektromos jellé. A jeleket számítógép tárolta és összeállította belőlük a spektrumot. A mérési elrendezés:



Az ELTE Atomfizikai Tanszék környezetfizika jegyzetének ábrája

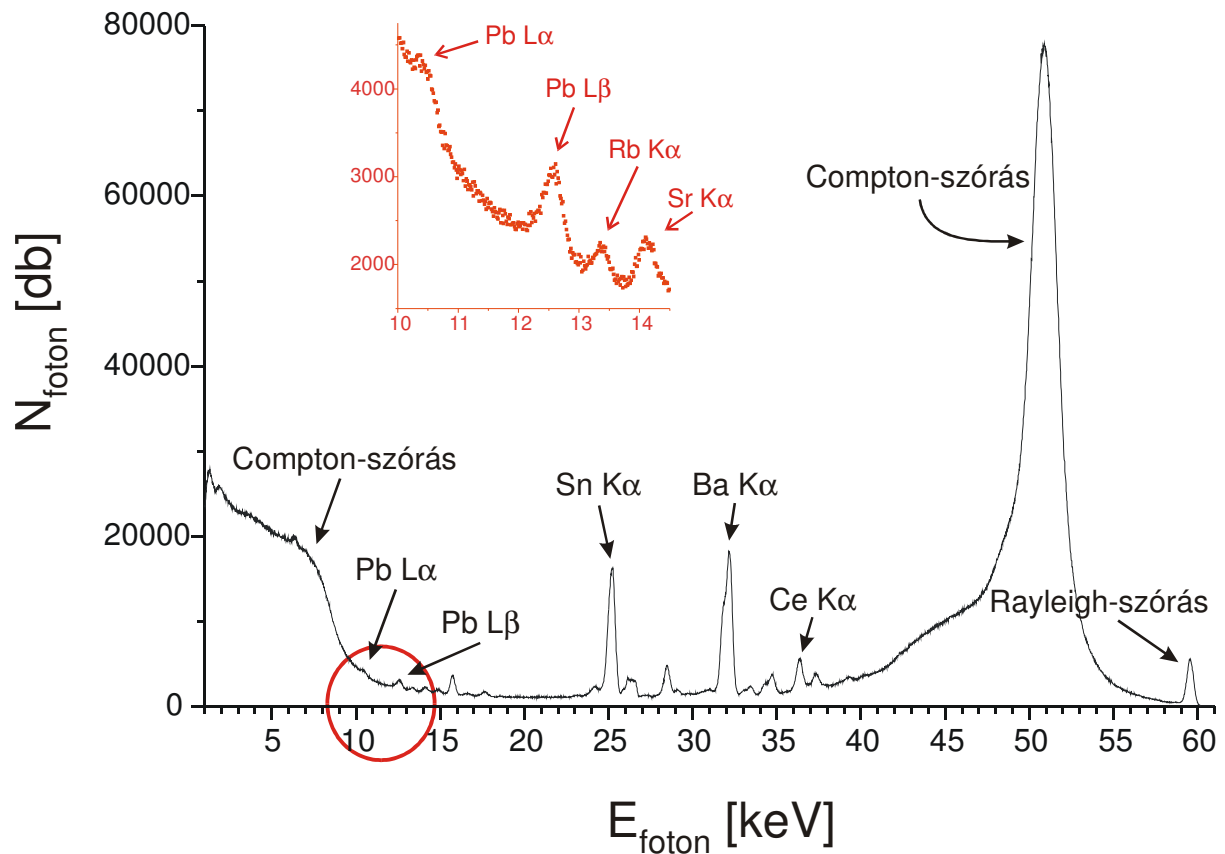
Az XRFA roncsolásmentes analitikai módszer, vagyis egy pasztillát többször is megmérhettünk és a mérést pontosíthattuk szükség esetén.

A mérés kiértékelésének módszere

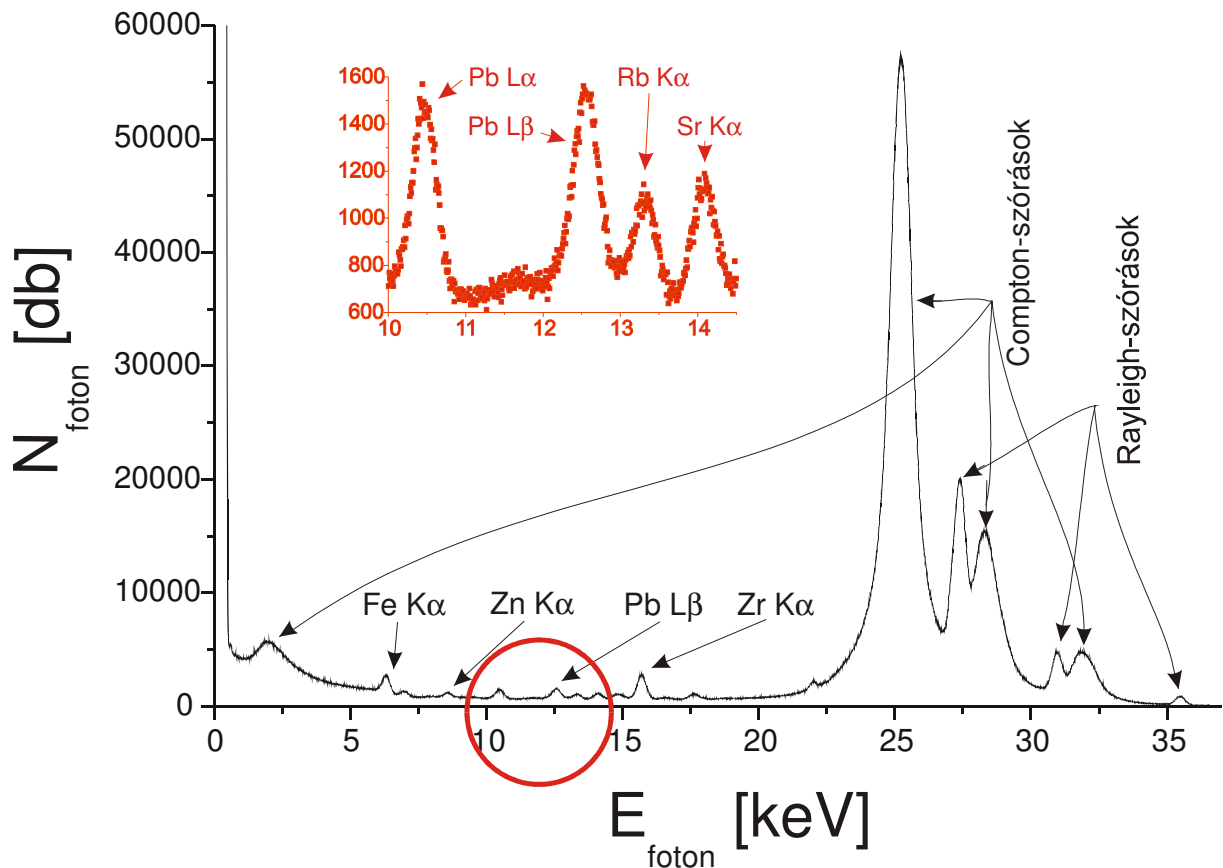
A spektrumot ennél a mérésnél összetett háttéren ülő Gauss-csúcsok alkotják. A csúcsok energiája a két féle forrás esetében azonos, de a háttérrel adó Rayleigh- és Compton szórások máshol jelentkeznek, aminek következtében a cink

koncentrációját meghatározni gyakorlatilag csak a jód forrással felvett spektrumból lehetséges, az ólomét kvantitatívan, jó statisztikával megintcsak a jód forrást, míg például a ritkaföldfémek eloszlását csakis az amerícium forrást használva kaphatjuk meg.

Spektrum ^{241}Am forrással



Spektrum ^{125}I forrással



A csúcsok területeinek meghatározására és a háttértől való elválasztásra az XRF analízisnél elterjedten használt Axil, valamint a Deák Ferenc által fejlesztett Camcopr programokat használtuk. Mindkét program félig automatikus, számos emberi beavatkozásra szükségük van a helyes működéshez.

Elsőre, a kvalitatív elemzéskor egy kis gyakorlat után elegendő ránézni a hasonló spektrumokra, viszont ez az említett programokkal túl körülményes. A munkát meggyorsítandó, készítettem egy programot, ami az Atomfizikai Tanszéken előállt spektrumok ilyen fajta kvalitatív elemzésére alkalmas. Egyidejűleg maximum 256 darab automatikusan simított spektrum nyitható meg vele 16 különböző színben, így kiválóan alkalmas azonos mérési idők és egyéb feltételek mellett összehasonlító elemzésre. (<http://lazar.web.elte.hu/toka/spmview.exe>)

Miután a Gauss görbék alatti és a háttér feletti területet a programokkal meghatároztuk és egymástól elválasztottuk, a kapott foton darabszámokat normálni kellett az időre, a rövid felezési idejű (60 nap) jó forrásnál az egyre csökkenő

aktivitásra és a pasztilla mért felületére. A 125-ös tömegszámú jód izotóp aktivitása az alábbi exponenciális bomlástörvény szerint csökken:

$$N_t = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t\right)$$

ahol a kezdetben meglévő radioaktív atommagok száma egységnyi.

A mérési idő, a mintafelület és a csökkenő aktivitás helyett a Compton-csúcs területével osztottuk az egyes Gauss-csúcsokat, ezt röviden Compton-normalizációnak hívják.

A háttérrel az eddigieken kívül növelték és összetettebbé tették a berendezést alkotó fémek például ólom- és óntartalmának karakterisztikus fotonjai. Ezt vakpróbával küszöböltük ki, aminek során azonos geometriájú fehér krétadarabot használtunk, mivel ennek átlagrendszáma a talajokéhoz hasonló. A szükséges anyag átlagrendszámához a talaj ásványos összetételének becslésével jutottunk, melynek alapját a Toka-patak árterén korábban végzett ásványtani vizsgálatok adták.

talajásványok	%	Na	Ca	Al	Mg	Si	O	H	K	Fe	S	C	Ti	Z _{átlag}	'%·Z _á '
montmorillonit	5	2	2	2	2	4	17	12	0	0	0	0	0	7,71	38,5
illit	3	1,3	0	5,3	0	6,8	29	14	0	0	0	0	0	7,51	22,5
kaolinit	0,1	0	0	4	0	4	18	8	0	0	0	0	0	7,65	0,8
klorit	3	0	0	0	6	4	18	8	0	6	0	0	0	10,38	31,1
kvarc	68	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	10,00	680,0
kálföldpát	3	0	0	1	0	3	8	0	1	0	0	0	0	10,62	31,8
plagioklász	5	0,5	0,5	1,5	0	2,5	8	0	0	0	0	0	0	10,31	51,5
pirit	0	0	0	0	0	0		0	0	1	2	0	0	19,33	0,0
sziderit	3	0	0	0	0	0	3	0	0	1	0	1	0	11,20	33,6
dolomit	0	0	0,5	0	0,5	0	3	0	0	0	0	1	0	9,20	0,0
Mg-os kalcit	6	0	0,8	0	0,3	0	3	0	0	0	0	1	0	9,60	57,6
jarosit	3	0	0	0	0	0	14	6	1	3	2	0	0	9,50	28,5
gipsz	0,1	0	1	0	0	0	4	0	0	0	1	0	0	11,33	1,1
amorf	3	0	0	0,5	0	0	3	3	0	0,5	0	0	0	6,64	19,9
piroxén (augit)	4	0	0,4	0,4	0,4	2	6	0	0	0,4	0	0	0,4	11,32	45,3
rendszám		11	20	13	12	14	8	1	19	26	16	6	22		
	106														9,8
kréta	100	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0	1	0	10	10
	100														10

A mérések szerint a talajminták és a kréta átlagrendszáma mégis különbözik, amire a következő összefüggés segítségével jöttünk rá:

$$Z_{\text{átlag}} \sim \frac{T_{\text{Rayleigh csúcs}}}{T_{\text{Compton csúcs}}}$$

Az eltérés okát a kréta nyomelem tartalmában kerestük.

A minta nélküli vakpróba túl kis hatékonyságú volt, ezért ideálisan tiszta anyagként paraffint alkalmaztunk. Ezt használták már korábban növényi hamu mérésekor ugyancsak háttér becslésére ezen a tanszéken, ezért bízunk meg a paraffin tisztaságában. A kréta és paraffin spektrumának összehasonlításából kiderült, hogy a kréta stronciumot tartalmaz kis mennyiségben. Ez azonban nem jelentős, ettől még a háttér becslésére lehetett használni.

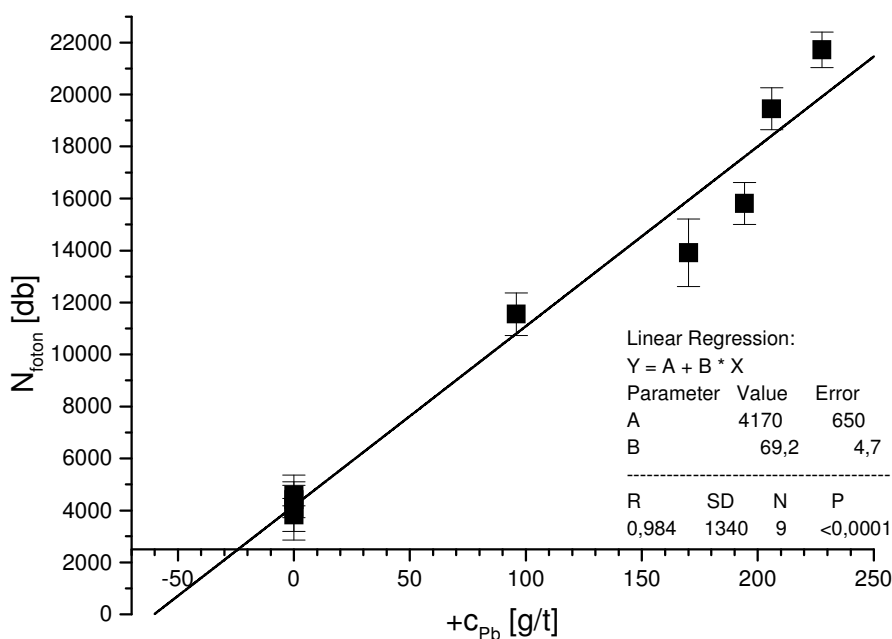
4. Mérési eredmények

Standardok mérési eredményei, kalibráció

A kvalitatív elemzés egyszerű: ismerve a gerjesztő fotonok energiáját és az elasztikus szórás maximumának csatornaszámát, a kezdő csatornát az origóba helyezve megkapjuk a csatornaszám / energia arányossági tényezőjét, amiből kiszámolhatjuk az egyes csúcsok energiáját és így azonosíthatjuk az egyes elemeket az XRF táblázatok alapján.

Az abszolút koncentrációk meghatározása belső standardokkal történik. Mi a belső standardokkal való mérés speciális esetét alkalmaztuk, az addíciós módszert. Ennek során magához a talajmintához adagoljuk az analizálandó elemet és a többletkoncentráció ismeretében számoljuk ki a fotonszám / koncentráció arányt, ami alacsony koncentrációknál egyenes. Standardokat két féle képpen állítottunk elő: az esetek egyik felében a mérendő elem híg vizes oldatát csepegtettük a mintához, a másik felében az elem egy stabil, szilárd és vízben nem oldódó szilárd vegyületét adagoltuk a porrá dörzsölt talajhoz, majd ezt tiszta talajjal nyolc lépésben felhígítottuk.

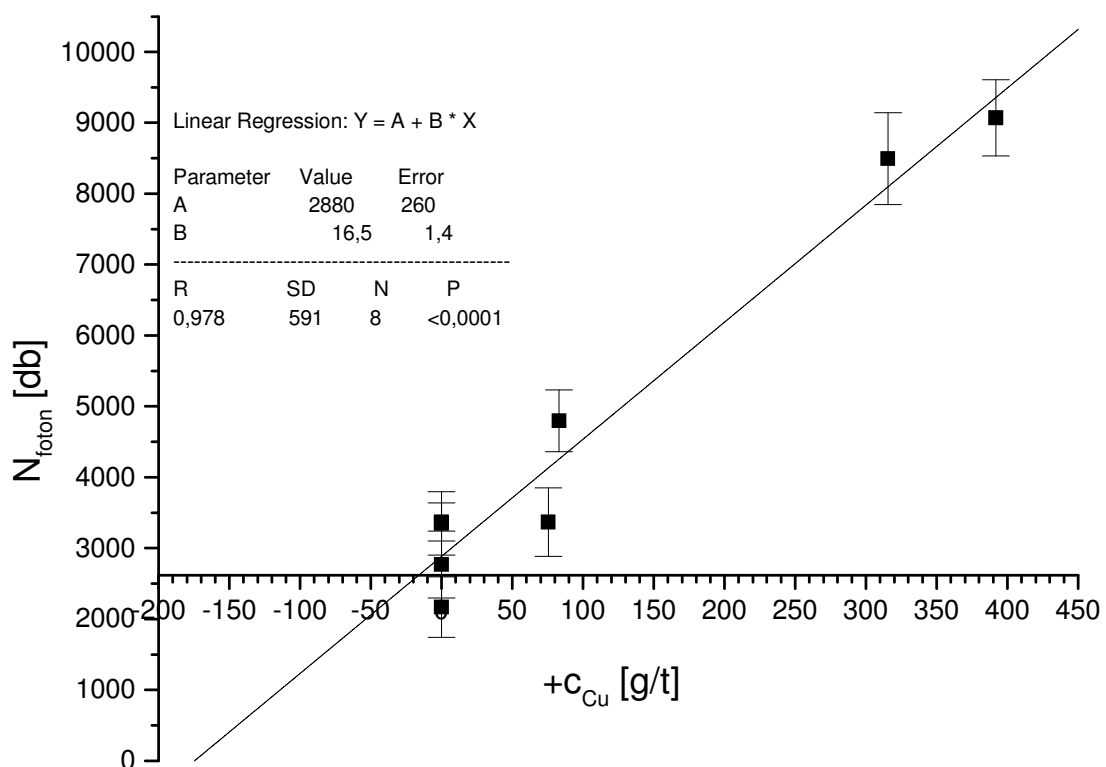
Ólom kalibrációja



Az ólom kiértékelésénél az $L\beta$ vonal területét használtuk csak, mert a $Pb\ L\alpha$ és az $As\ K\alpha$ vonala túl közel van egymáshoz. A kalibráció alapján a standardként használt B 80-100-as jelzésű minta ólomkoncentrációja hátrametszéssel közvetlenül leolvasható vagy számolható: a krétával mért ólom-intenzitások adják a nulla szintet, ez (2500 ± 360) db fotont jelent. Ezen felül (a hozzáadott ólom nélküli mintákból) átlagosan (1670 ± 650) db ólom által kibocsátott foton érkezett, amit osztva a kalibrációs egyenes meredekségével, megkaptuk a B 80-100-as minta ólomra vonatkozó koncentrációját: (24 ± 9) g/t.

A minták makroelem-összetétele hasonló, ezért átlagrendszájukat és a mátrixhatást azonosnak feltételeztük. Ezek alapján a $K\alpha$ csúcsterület és a koncentráció lineáris kapcsolatát ugyanaz a kalibrációs konstans adja meg: (69 ± 5) db foton / 1,0 g/t Pb.

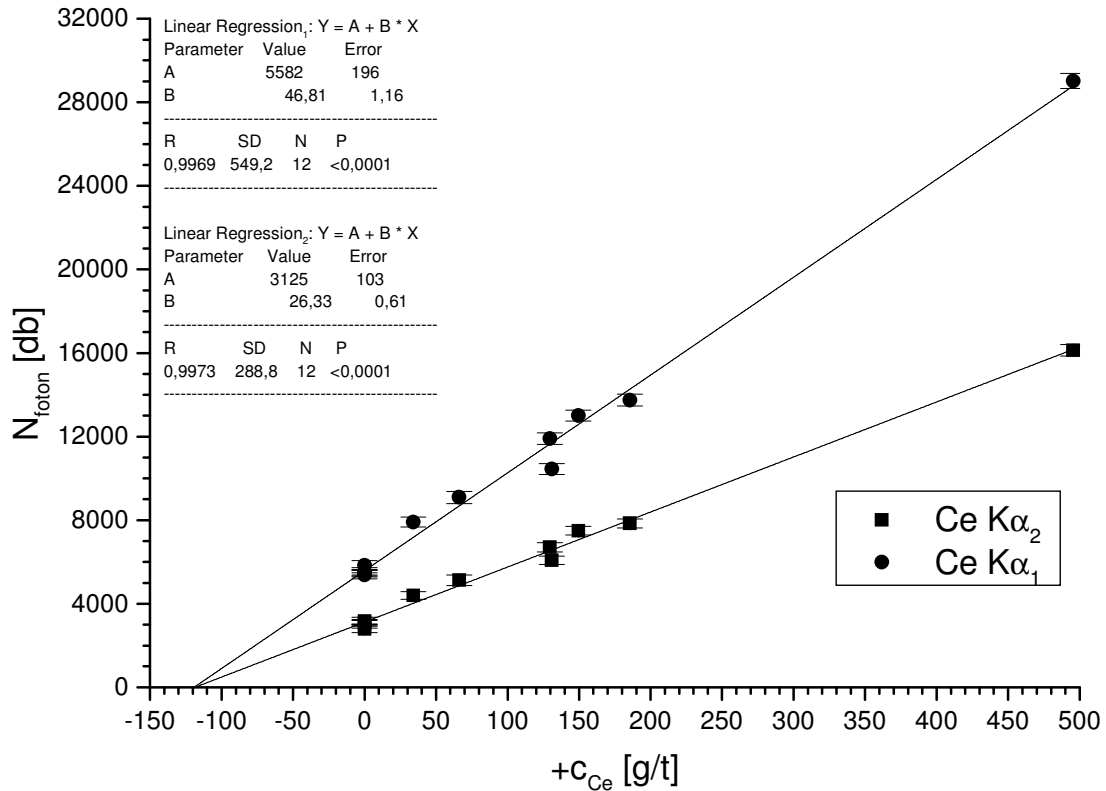
Réz kalibrációja



A réz kalibrációját a cink koncentrációjának meghatározásakor használtuk fel. A réz szomszédos a cinkkel, ezért koncentráció / karakterisztikus foton arányuk gyakorlatilag megegyezik.

A mintatartó rézből készült, ezt ismét kréta mérésével vettük figyelembe. Továbbá a réz koncentrációja alacsony a mintákban, ezért a kalibrációs állandó hibája nagy. A relatív koncentrációk azonban használhatók.

Cérium kalibrációja



A cérium két vonala is jól kiértékelhető volt, háttér nem jelentkezett. A kalibrációs egyenesek a +0 [g/t]-ás szintnél hibahatárokon belül metszik egymást és adják a kalibráló minta hozzáadott cérium nélküli koncentrációját:

$$c_{Ce_1} = \frac{5882 \pm 196}{46,81} = (119,3 \pm 4,2)\%_t$$

$$c_{Ce_2} = \frac{3125 \pm 103}{26,33} = (118,7 \pm 3,9)\%_t$$

A szisztematikus hiba becslése

A pasztillák alkalmasságát ellenőriztük: két mintából duplumokat gyártottunk, valamint az összes pasztillánál a henger mindkét lapját analizáltuk az egyiket általában 16, a másikat 2 óra hosszan. A röntgensugarak áthatolási képessége ebben az energiatartományban nagyon kicsi. Így az utóbbi méréssorozattal azt tudtuk leellenőrizni, hogy a pasztillák megfelelően homogenizáltak-e. A homogenizáltság fokát valamint a minta-előkészítés reprodukálhatóságának mértékét a ζ változóval jellemeztük.

$$\zeta = \frac{\text{a két elvileg azonos csúcs területeinek különbsége}}{\text{a terület hibáinak összege}}$$

Ideális esetben a ζ zérus, de a mérés még jónak tekinthető, ha $|\zeta| \leq 1$. Abban az esetben is nagyobb 1-nél, ha a pasztillakészítés szisztematikus hibája a mérés statisztikus hibájának nem elhanyagolható része. De a pasztilla heterogenitása esetén is nagyobb a ζ -k távolsága a nullától mint 1. Amennyiben emellett a szeparálódás oka egyformán hat a detektált elemek többségére, vagy több pasztillánál azonos elemre, akkor a ζ -k megfelelő átlagértékeinek várható értéke is messze esik a nullától. ζ értékei az egyes elemeknél a B 40-60-as jelű pasztillák esetén a következő táblázatban találhatók.

B 40-60-es minta két pasztillájának mérése Am forrással	egyik mérés		másik mérés		ζ számolása		
	Terület ₁	hiba ₁	Terület ₂	hiba ₂	T ₁ -T ₂	hiba ₁ + +hiba ₂	ζ
Fe K α	82699	1474	83926	1467	-1227	2941	-0,417
Fe K β	13527	849	16721	888	-3194	1737	-1,839
Pb L α	1507	588	1722	526	-215	1114	-0,193
Pb L β	1625	394	2149	400	-524	794	-0,660
Rb K α	5736	268	7983	310	-2247	578	-3,888
Sr K α	11517	381	13413	393	-1896	774	-2,450
Rb K β	6030	269	5427	290	603	559	1,079
Zr K α ; Sr K β	48867	424	48726	509	141	933	0,151
Nb K α	4246	248	4393	248	-147	496	-0,296
Zr K β	13805	341	13395	340	410	681	0,602
Ag K α	10915	337	10616	343	299	680	0,440
Sn K α	37725	452	38919	492	-1194	944	-1,265

Sb K α	26948	366	27983	418	-1035	784	-1,320
Sn K β	15426	387	13998	383	1428	770	1,855
Sb K β	3574	285	3247	287	327	572	0,572
Ba K α_3	10808	2192	25668	7182	-14860	9374	-1,585
Ba K α_2	201174	1573	189933	5068	11241	6641	1,693
Ba K α_1	337667	1955	333494	5838	4173	7793	0,535
La K α_2	8485	428	7839	444	646	872	0,741
La K α_1	16745	445	16984	522	-239	967	-0,247
Ce K α_2	24425	372	24201	369	224	741	0,302
Ce K α_1	43674	471	43205	467	469	938	0,500
Pr K α	9396	1414	4241	910	5155	2324	2,218
Ba K β_1	77270	1306	82042	998	-4772	2304	-2,071
Nd K α_2	10241	524	8982	494	1259	1018	1,237
Ba K β_2 , Nd K α_1	33677	752	34219	611	-542	1363	-0,398
Ce K β	10078	560	9386	560	692	1120	0,618

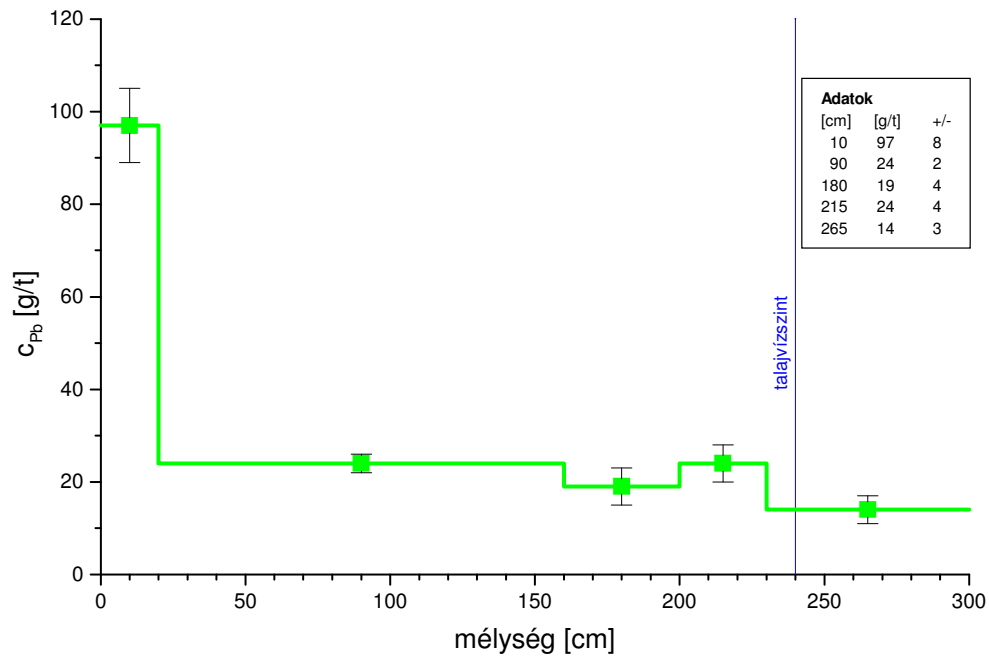
Az egynél nagyobb és mínusz egynél kisebb ζ számok tehát azt jelzik, hogy néhány csúcs, amik többek között a megfelelő elemek koncentrációival arányosak, szisztematikus hibával terheltek. Ezeknek a szisztematikus hibáknak az eredete a gondos mintaelőkészítés ellenére megmaradt inhomogén pasztillarészekben keresendők. Ezt kizárni nem lehet. Egy másik ok viszont bizonyos, és ez a többszörös Gauss-görbék illesztésénél lép fel. A spektrumban megjelenő vonalak ugyan diszkrét, de a készülék felbontása miatt a fotonok energiái a várható érték körül normál eloszlást mutatnak, ezért a közeli csúcsok átfedésbe kerülnek, amit a legkisebb négyzetek módszerével illesztett Gauss-csúcsok bizonytalanságát, rossz értékét eredményezi. Ez a veszély fokozott, ha kis területek becsléséről van szó. Ilyen a Ba K β_1 , a Pr K α , vagy az Sn K β . A csúcsok összeolvadása miatti hiba figyelhető meg a Ba K α két kisebbik csúcsánál, vagy a Rb és Sr K α -inak megbecsülhetetlenségük miatt fel nem tűntetett mellékvonalainál. Ellenben azoknál a vonalaknál, melyek méréseink alapját képezték, ilyen problémák nem merülnek fel, mert a kiválasztásuknál figyeltünk erre. Látszik például, hogy a Pb L β , a Ce K α_1 , a Ce K α_2 ζ értékei jóval kisebbek egynél.

A statisztikus hibákat az eredmények ábrázolásakor és leírásakor feltűntettük, ezek a mérési idő függvényében gyökös összefüggés alapján csökkentek. Ezek a hibák valójában 5-10%-kal nagyobbak, mert a kréta segítségével történt háttérbecslés hibájának terjedését kvantitatívan nem vettük figyelembe.

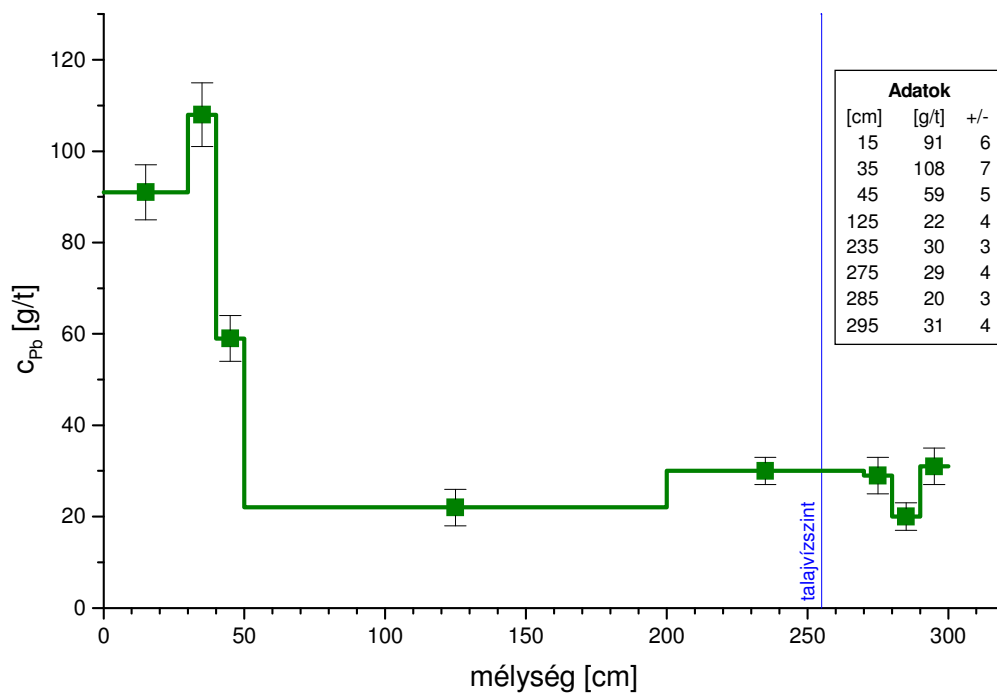
Nehézfémek vertikális profiljának mérési eredményei

Az ólom

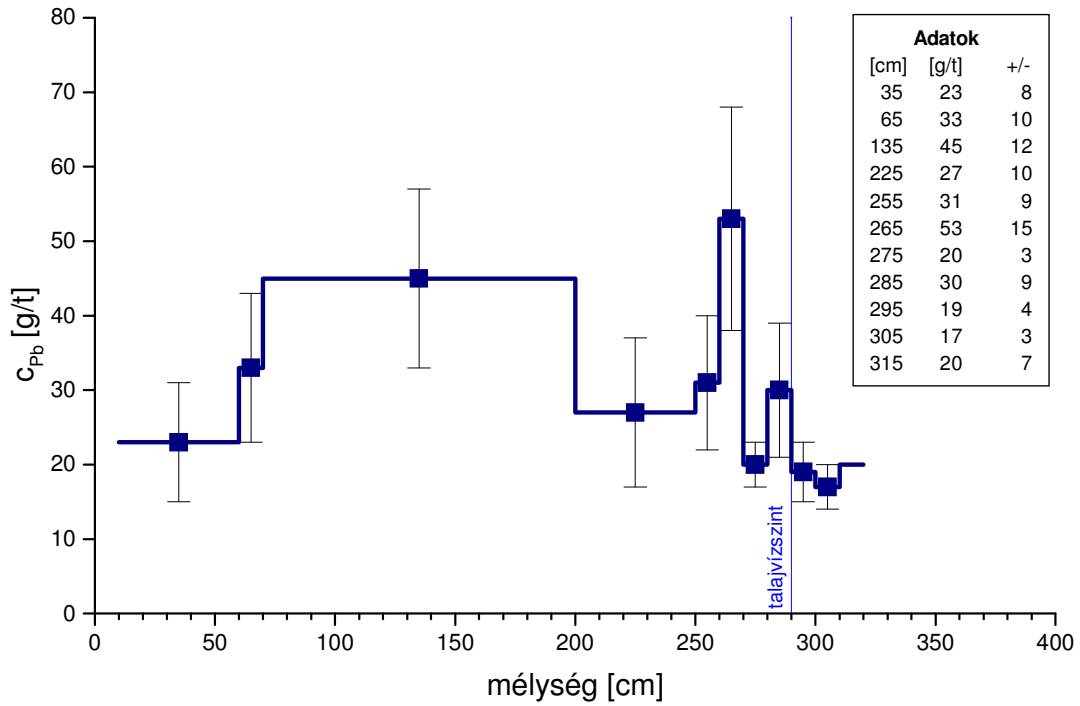
Az "A" szelvény ólomkoncentrációi



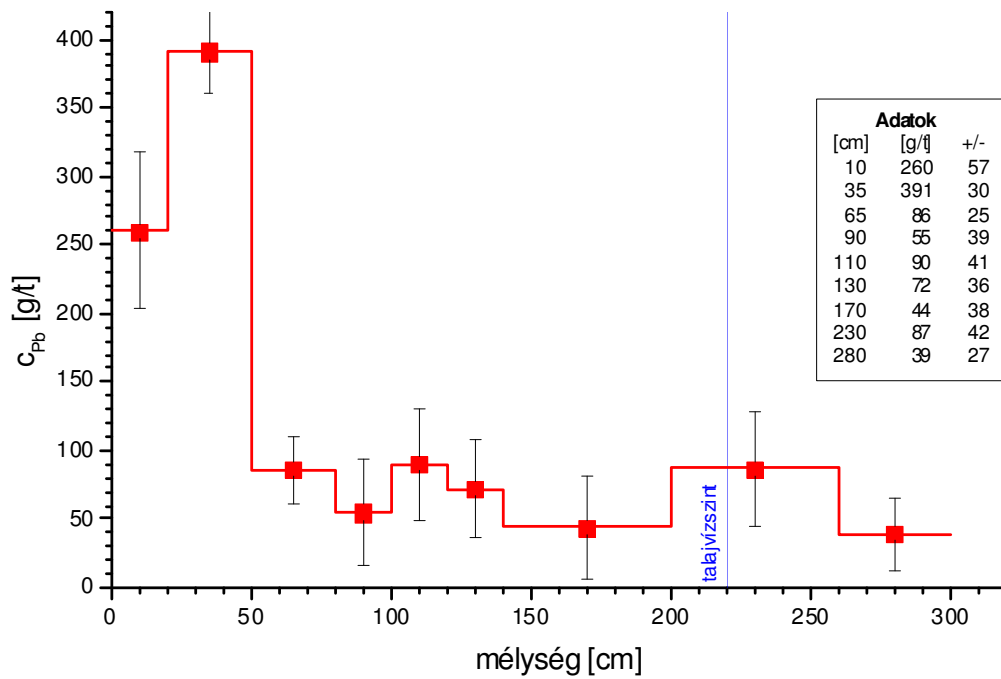
A "B" szelvény ólomkoncentrációi



A "C" szelvény ólomkoncentrációi



A "D" szelvény ólomkoncentrációi



Az ólomkoncentrációk mért vertikális profilját az iménti négy ábra mutatja.

Az „A” szelvényben az ólomkoncentráció a felső 20 cm-ben 97 g/t, aztán lecsökken 24 g/t-ra, és 15-30 g/t között marad 3 m mélységig.

A „B” szelvény ólomtartalma 30 és 40 cm között a legmagasabb, 108 g/t, ami már a beavatkozási határérték felett van. E réteg felett és alatt közvetlenül 91 és 59 g/t-s, lentebb pedig 20-30 g/t közötti értékeket találunk.

Megfigyeléseink alapján kijelentjük, hogy az „A” és „B” szelvények hasonlítanak egymásra, vagyis a felszín közelében magas az ólomtartalom, aztán hirtelen lecsökken és azon a szinten marad, ami a háttérkoncentrációnak felel meg. Mivel ezek a szelvények közel voltak egymáshoz, a hasonlóság nem meglepő.

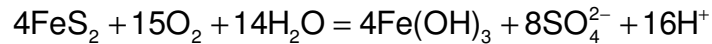
Az ólomkoncentráció szignifikánsan kiugró értékeit a szennyezéssel magyarázzuk. Ez a szennyeződés a patak 60 méteres környezetében a távolsággal csökkenő mértékben mindenhol megtalálható, mert a szennyezést itt a finom szemcséjűre őrölt érces meddő okozza, amit áradásokkor a patak lebegtetve tudott szállítani. Amikor a víz kilépett a medréből, lelassult és lerakta apró szemű hordalékát az ártéren. Ez egy időben történt a gátszakadásokkal, 1954-ben, 1960-ban és 1964-ben.

A „B” szelvény mintavételi sűrűsége nagyobb, mint az „A”-nál. A mért értékek, nevezetesen a sorban következő 91, 108, 59, 22 g/t alapján azt gondolhatnánk, - mivel a legfelső minta kevésbé szennyezett, mint az azt követő, - hogy az eltelt 40-50 év alatt a kontamináció maximuma lefelé vándorolt a talajban. Erről azonban szó sincs, ugyanis a szennyezés kialakulásának megértéséhez hozzátartozik, hogy a patakot időnként kotorják és a kivett anyagot a patak két partjára öntik. Ez látszik is a mintavételi jegyzőkönyvünkből, ahol a legfelső réteget a B, C és D esetekben fiatal feltöltésként írtuk le. Tehát azt, hogy nem a felszín az abszolút legszennyezettebb, a feltöltés okozza.

Az „A” és „B” szelvények alapján megállapíthatjuk továbbá, hogy a Toka patak mellett az ártéren a mintavételig eltelt 48 év alatt 10 - 20 cm finomszemű hordalék rakódott le, amit az ólomtartalma által tudunk megkülönböztetni környezetétől. Tehát az átlagos üledékképződési sebesség a finomszemű ásványi anyagra nézve 2-4 mm/év. Az üledékben található feltöltés mennyisége elhanyagolható.

A „C” szelvény a háttér ólomkoncentrációt mutatja, tehát hibahatárokon belül megegyezik az „A” és „B” szelvények mélyebben fekvő rétegeinek értékeivel, ugyanis a legtöbb adat a 20-40 g/t-ás intervallumba esik.

A „D” szelvény (a patak másik oldalán van) maximális ólomtartalma kiugróan magas, 391 g/t. Ez tartalmazza az oldalról lefényképezett sárga homokot, ami a szennyeződés legfőbb oka. A sárga homok színét a pirit oxidációs termékei, a vas-oxi-hidroxidok (goethit, lepidokrit) okozzák. A mállás egyszerűsített reakcióegyenlete:



A sárga homok, mint azt a neve is mutatja, az ártéri rétegsor többi tagjához viszonyítva a legnagyobb szemcseméretű. Ez a kb. 30 cm vastag réteg nem a lebegtetve szállított, hanem a vonszolva, görgetve vitt hordalékból áll, amit magas vízállás mellett helyenként turbulens áramlások kapnak föl a meder aljának közeléből. A korábbi mérések és modellezések szerint ez a sárga homok lencse alakú formákat képez az említett kaotikus folyamatok során.

A „D” szelvény felső 0-20 cm-e 260 g/t ólmot tartalmaz. Az alatta lévőhöz képest alacsonyabb, de még mindig határérték feletti értéket ugyancsak a mederanyagból való feltöltéssel magyarázzuk.

A „D” szelvény 50 cm alatt állandó, 40-90 g/t ólomkoncentrációjú, ami erre a területre nézve háttérértéket jelent. A szennyeződés nagysága a patak túlsó oldalán lévő „A” és „B” szelvények esetén kisebb, de a lerakódás mechanizmusa és a domináns szemcseméret is más.

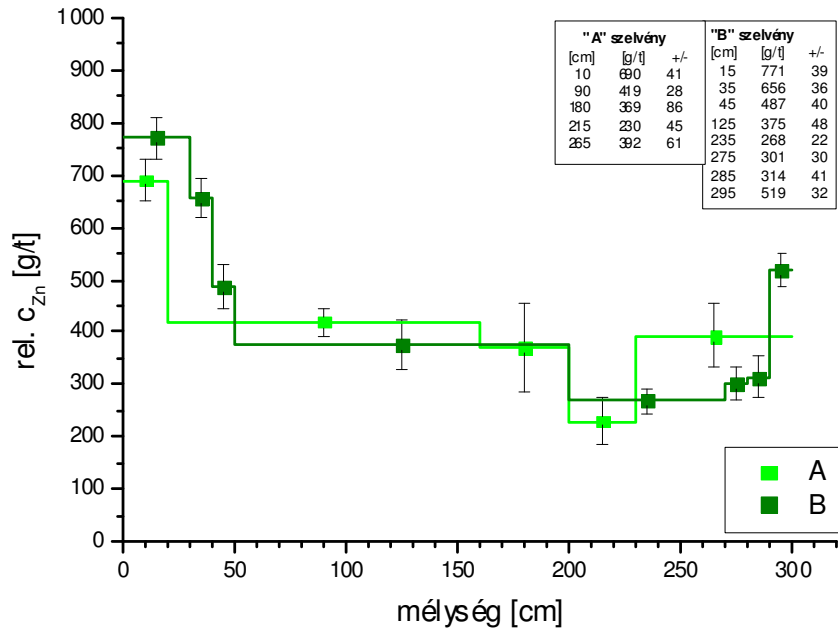
Tehát három féle réteget tudunk megkülönböztetni: egyik a háttérkoncentrációkat, másik a finomszemű lebegtetve szállított üledéket és fölötte a kiemelt feltöltést, a harmadik a „sárga homokot” reprezentálja.

A koncentrációértékek alakulásából levonhatjuk a következtetést, mely szerint az ólom migrációja nem számottevő, a talajvíz szintjét emberöltők alatt sem éri el. Amikor pedig majd mégis odaér, a laterális migráció lesz a meghatározó, mert a talajvíz normális körülmények között a patak felé áramlik.

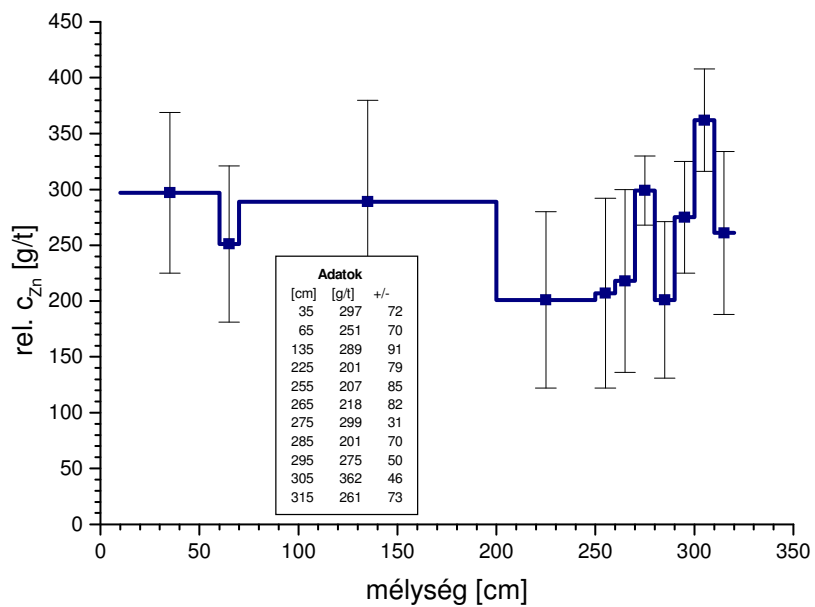
A cink

Valamennyi irodalmi forrás arról számol be, hogy a cink egy kicsit mobilisabb elem, mint az ólom. Ezért megnéztük, hogy látszik-e ötven év távlatából a vertikális migrációja.

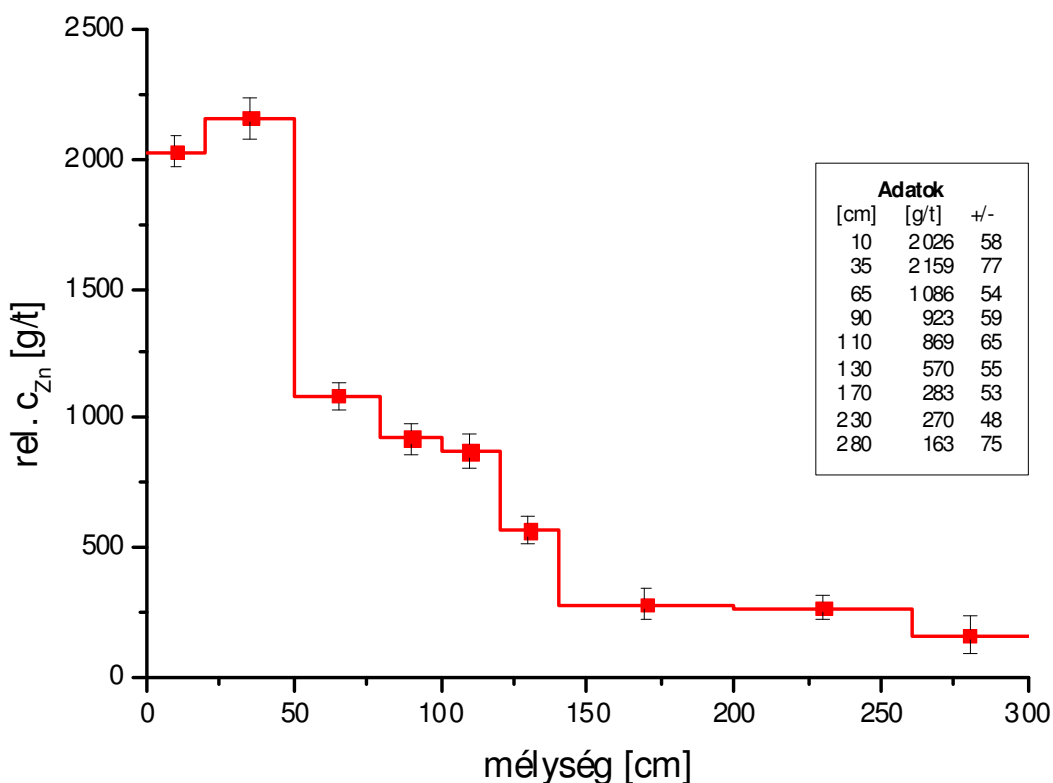
Az "A" és "B" szelvény relatív cinktartalma



A "C" szelvény relatív cinktartalma



A "D" szelvény relatív cinktartalma



Láthatjuk, hogy az „A” és „B” szelvények ismét hasonló nehézfém tartalmúak. A felső 40 cm a finomszemű üledék miatt magas cinktartalmú, alatta a háttér szintjét látjuk, ami 200-300 rel. g/t. Az átmenet a két féle réteg között nem éles, a sűrűbb mintavételű „B” szintből egy 20 cm vastag köztes réteget figyelhetünk meg. Az „A” szelvényben a 20-tól 160 cm-ig terjedő réteg vastagsága túl nagy ahhoz, hogy a migrációt észleljük.

Az átmeneti réteg szembetűnőbb a „D” rétegben, ahol 90 cm vastag. Ugyanakkor ebben a sárga homokkal szennyezett szelvényben háromszor akkora a cink koncentrációja, mint az „A” és „B” esetben. Az ólomnál ugyanez a hányados 4 volt, ami egybecseng avval, hogy a cink egy része (kb. negyede) a szennyezett rétegekből már lejjebb vándorolt, így az 50 cm körüli szennyezés lecsökkent.

A „C” szelvény itt is a háttérkoncentrációt mutatja, kb. 200-300 relatív Zn-koncentráció egység a leolvasható érték, a vertikális profil konstans.

A cérium

A következő mérendő elemet úgy választottuk ki, hogy – szemben a cinkkel és ólommal – nem a környezetre gyakorolt hatás volt az elsődleges cél, hanem a műszer lehetőségeinek minél teljesebb kihasználása, megbízható adatok nyerése. Ebből a szempontból készítettünk táblázatot a mérési módszer teljesítőképességéről és választottunk olyan elemet, ami a meddőhányóban is előfordul.

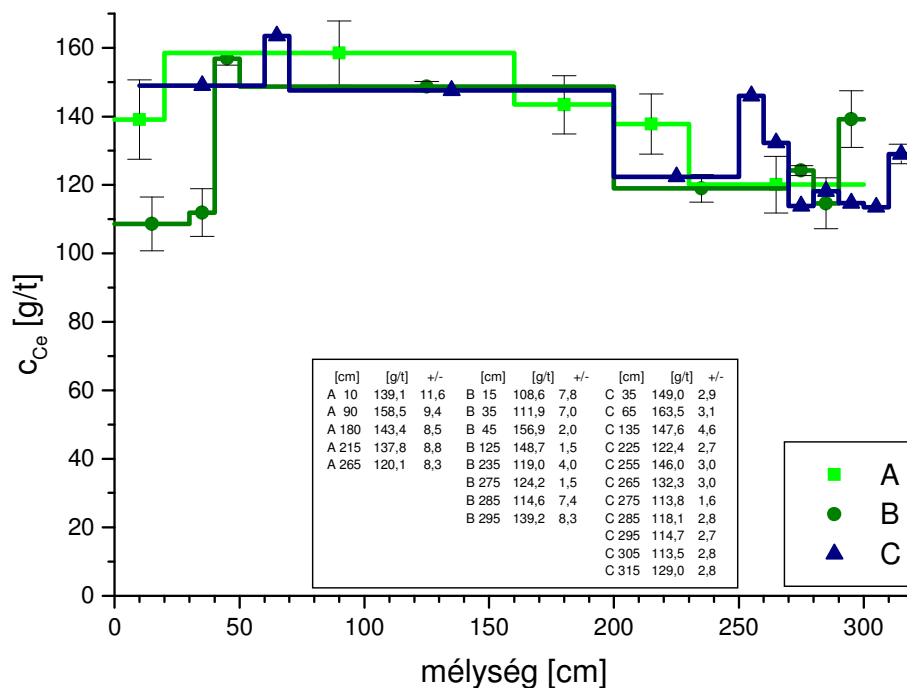
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr
XRF ²⁴¹Am		+++	+	+	+			++	+		++
XRF ¹²⁵I		+++		+	++		+	++	+		++
PIXE	++	+++		+	++	+	++	++	++	+	++
meddőben	++	++		+	+	+	++		+		+

	Nb	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pb
XRF ²⁴¹Am	++		+	+	+	+++	++	+++	+	++	+
XRF ¹²⁵I	++	+									++
PIXE	+										+
ércben	+		+	+	+	++	+	+	+	+	+

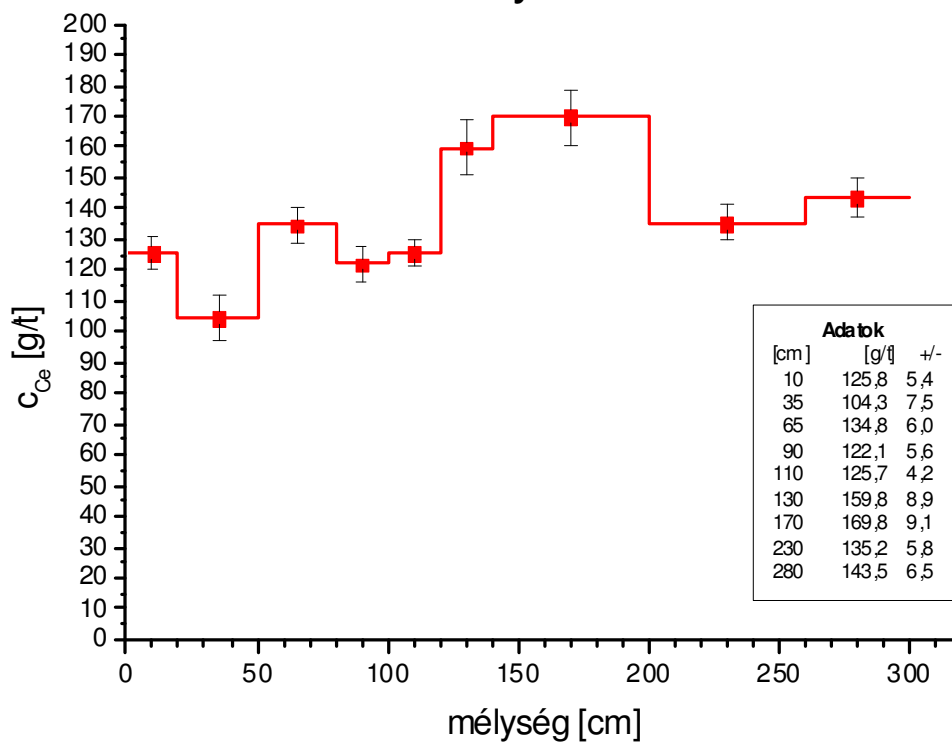
jelmagyarázat	+++	++	+
XRF ²⁴¹Am XRF ¹²⁵I PIXE	jó statisztikával kiértékelhető	mennyiségi elemzésre alkalmas	csak kvalitatív megállapítások lehetőségek
ércben	főalkotó	mellékalkotó	nyomelem

A választás tehát a cériumra esett, mert két jól értékelhető vonala is van az amerícium forrással felvett spektrumokban és mint mindenhol, a meddőhányóban is megtalálható.

Az "A", "B" és "C" szelvények cériumtartalma



A "D" szelvény cériumtartalma



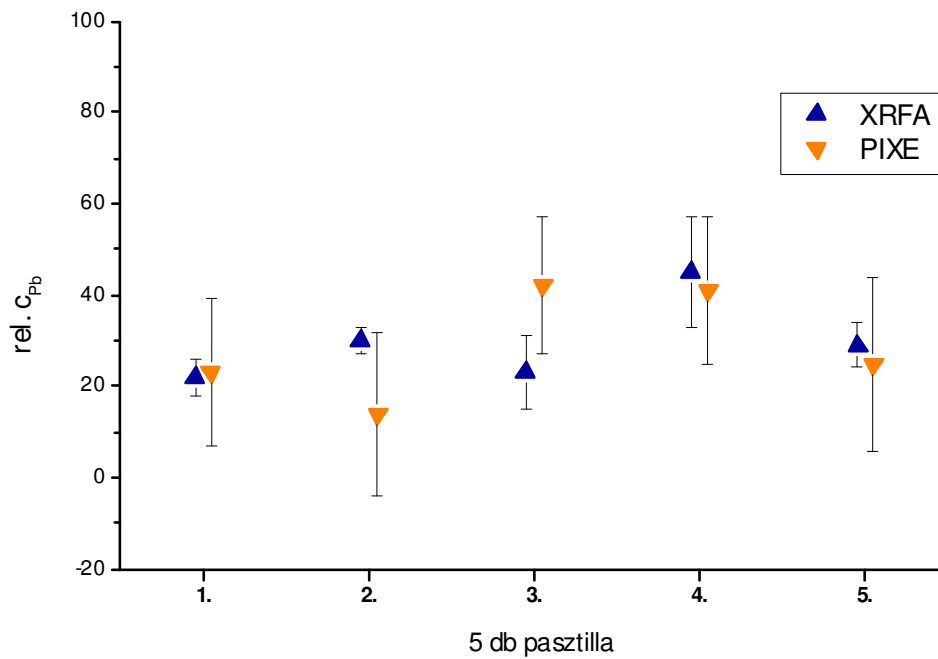
Az ábrákból első közelítésként leolvasható, hogy a talajok cériumtartalma 100 és 170 g/t határokon belül mozog. Ebből arra következtetünk, hogy a szennyezés nem koncentrált sokkal több cériumot, mint amennyi amúgy is van a talajokban. Az eredményeket alaposabban megvizsgálva a „B” rétegsorban láthatunk egy alacsony maximumot 20 és 200 cm között. Az „A” és „C” szelvények szintén konstans függvényel közelíthetők leginkább. A „D” szelvény, aminek ólom- és cinkkoncentrációja még a többihez viszonyítva is nagyon magas volt, a cérium szempontjából a szennyezéssel nem hozható összefüggésbe.

A Ce migrációjánál így nem sikerült új információt megtudni, hiszen a szennyezés nem emelkedik ki az átlagos cériumtartalomból.

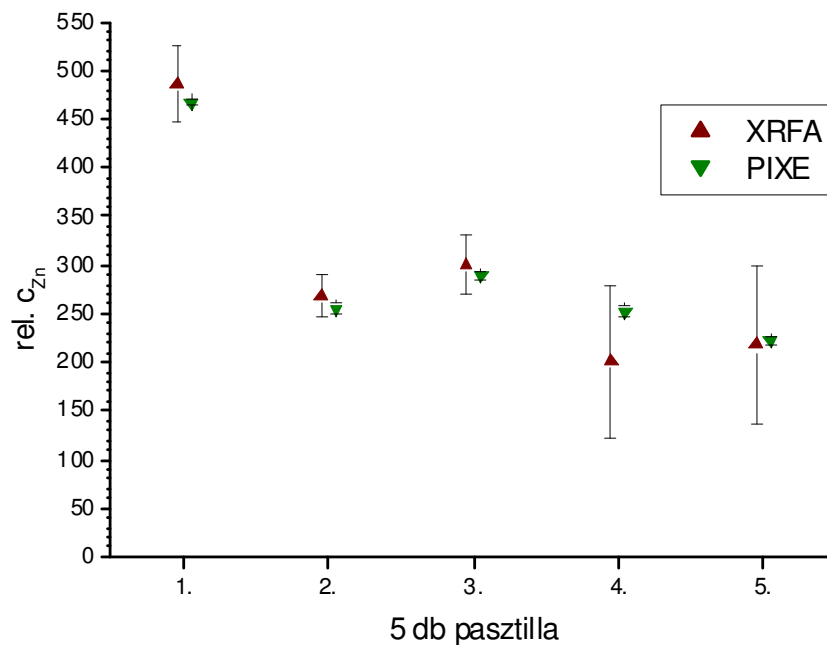
PIXE mérések

Öt kiválasztott pasztillát az eddigi mérésektől függetlenül analizáltunk. A PIXE méréseket a KFKI Részecske és Magfizikai Intézetének Van de Graaf gyorsítójával végeztük. Ez szintén egy elemanalitikai módszer, az elv is majdnem ugyanaz, csak itt nem röntgenfotonokat, hanem protonokat ütköztetünk az atomokkal. Abban is hasonlít az XRFA-ra, hogy a mátrixhatást kiküszöbölendő, belső standardokat kell használni abszolút mennyiségek meghatározásakor. Az öt mérés ehhez kevés, ezért relatív összehasonlítást végeztünk. Az öt PIXE mérés $K\alpha$ csúcsainak terület-átlagát azonosítottuk az XRFA-val már ismert koncentrációk átlagával. Ezzel egy pontot összehangoltunk a két mérés között. További négy érték mutatja a koncentrációk relatív eloszlását. A PIXE mérések során az XRFA által vizsgált elemek közül az ólmot és a cinket mértük.

Ólom mérése PIXE módszerrel



Cink mérése PIXE módszerrel



A minták koncentrációinak relatív értékei a két mérés során hibahatárokon belül megegyeznek mind a két vizsgált elemre. Tehát sikeresen ellenőriztük a kalibrációs módszert.

5. Összefoglalás

A diákköri munka során megismertük a gyöngyösoroszi ólom- és cinkércbánya környezetre gyakorolt hatását, a szennyezés következményeit és a társadalom által adott választ. A különböző kutatócsoportok vizsgálatait és megállapításait egy korábbi de sokkal kiterjedtebb összefoglaló elemzés alapján értelmeztük és egységes racionális rendszerbe foglaltuk. Azonnali válaszadás és problémamegoldás szükségessége minket nem kötött, ezért egy nagyobb, történelmi időintervallumot tekintve eddig kevésbé vizsgált kérdéseket fogalmaztunk meg és adtunk választ rájuk.

A dolgozat eredményei az ólom, a cink és a cérium koncentráció vertikális profiljának meghatározására alapulnak. Ezeket a nehézfémeket négy darab három méter mélységű talajszelvényben 30 mintát véve vizsgáltuk. Az analízist ED-XRF és PIXE mérésekkel végeztük, a spektrumokat a Camcpr és az Axil programokkal értékeltük ki.

A mérések azt mutatták, hogy az ólom koncentrációja az első két szelvényben élesen csökken a 40-50 cm mélységű szintnél. Ezt úgy értelmeztük, hogy a finomszemű üledék, amit a Toka-patak áradásai hoztak az ércbánya meddőhányójáról, kiülepedett kb. 10-20 cm vastagságban 20 és 40 cm mélység között. Ebből a rétegből 50 év alatt az ólom nem vándorolt lejjebb, a migrációja nem kimutatható. A szennyezett réteg alatt az ólom háttérértéket mutat, vagyis több mint két méteren keresztül 20-50 g/t-át. A harmadik szelvénynél ugyanezt a háttérkoncentrációt láttuk a teljes szelvényben, mivel a pataktól 60 méterre található, ahová már nem jutott számottevő mennyiségű finomszemű üledék. A negyedik szelvény ólomkoncentrációja a felső rétegben kiugróan magas (közel 400 g/t), ezt a patak másik oldalán található nagy szemcseméretű szilárd szennyezőanyag tartalmú lencse egy áradáskori képződésével magyaráztuk.

A cink eloszlása hasonlít az óloméra. A különbség, hogy a szennyezett réteg alatti (50-140 cm-es mélység) cinkkoncentráció is magasabb már, mint a háttér. Ennek oka a cink migrációja.

A cérium koncentrációja a szelvényekben konstans, ha érkezett is valamennyi cérium a szennyezőanyagban, az elhanyagolható a talaj egyébként is magas cérium tartalma mellett.

Tehát az ismert gyöngyösoroszi ólomszennyezést megvizsgálva 3 méter mélységig ED-XRF módszerrel, az ólom migrációját elhanyagolhatónak tapasztaltuk, a szennyezett rétegek között éles átmenetet mértünk az ólom- és a cink-koncentráció értékeiben.

Mindezeket a következtetéseket, a kutatás menetét és részleteit a TDK dolgozaton és a IX. Országos Felsőoktatási Környezetvédelmi Diákkonferencián kívül az interneten keresztül is közre bocsátjuk a tokapatak.in.hu címen.



Fotó: Harangozó Dávid

Bibliográfia

- Fekete Zoltán, Hargitai László, Zsoldos László: Talajtan és agrokémia, Budapest, Mezőgazd. K., 1964.
- Filep György: Soil chemistry (Process and constituents), Akadémiai K., 1999.
- Filep György: Soil pollution, Mezőgazdasági Egyetem, Debrecen, 1998.
- Filep György: Talajvizsgálat, Debrecen, 1988.
- Fügedi Ubul, Horváth István, Ódor László: A gyöngyösoroszi környezetszennyezés, <http://www.mafi.hu/geokem/oroszi/SZINT1.html>
- Ódor, L., Wanty, R.B., Horváth, I., Fügedi, U., 1997c. Mobilization and attenuation of metals downstream of a base-metal mining site in the Mátra Mountains, northeastern Hungary. In: Wanty, R.B., Marsh, S.P., Gough, L.P. (Eds.), 4th International Symposium on Environmental Geochemistry Proceedings. U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. OF97-496, 100 pp.
- Gagyí Pálffy András: A gyöngyösoroszi ólom-cinkérczek nehézsuszpenziós dúsítása, 1958
- Hegedűs András: Környezetünkbe beépülő ólomtartalom vizsgálata röntgenfluoreszcencia analízissel, ELTE TTK, 1999.
- Hinrich L. Bohn, Brian L. McNeal, George A. O'Connor: Talajkémia, Mezőgazdasági és Gondolat Kiadó, 1985.
- B. Horvath, K. Gruiz: Impact of metalliferous ore mining activity on the environment in Gyöngyösoroszi, Hungary, Technical University of Budapest, Department of Agricultural Chemical Technology, 1995. dec. 20.
- Horvath, B., J. Beko, A. Csiszer, V. Zsilak, G. Marlovits, M. Munkacsi and A. Papp, 1991. Recultivation of Gyöngyösoroszi Tailing Dump. Project Report, Budapest
- Kádár Imre: Környezet- és természetvédelmi kutatások (A talajok és növények nehézfém tartalmának vizsgálata), MTA-TAKI, Budapest, 1991.
- Kádár Imre: Szennyezett területek/talajok mintavételének problémái, in Agrokémia és talajtan, 2000 NO. 3-4 541p
- Kiss János: Ércteleptan (Gyöngyösoroszi érc teléreinek elemzési adatai)
- Komenczi Bertalan (ed.), 1993: Vélemények és kiegészítések a gyöngyösoroszi Hulladék Akkumulátor feldolgozó Üzem Környezeti Hatástanulmányához az Ipari és Kereskedelmi Minisztériumban készített Indító Feljegyzéshez. Kézirat, p. 20. MÁFI környezetföldtani főosztály irattára.
- Kovács Balázs, Szabó Imre: Hulladék elhelyezés IV. (A szennyezőanyagok terjedése, A modellezés elmélete és gyakorlata), Ipar a környezetért alapítvány, Budapest, 1995.
- Központi Földtani Hivatal határozata az Országos Érc- és Ásványbányák gyöngyösoroszi színesfémércbánya ásványvagyonának elszámolásáról
- Kun Béla ny. főmérnök: Gyöngyösoroszi és környéke ércbányászata, 1988.
- Kun Béla: Cianiddal aranyat <http://www.sulinet.hu/eletestudomany/archiv/2000/0008/cianid/cianidda.htm>

- Manahan, Stanley E.: Environmental chemistry, 1994.
- Marth Péter, Szabados Ilona: Összefoglaló jelentés „A Toka patak nehézfémekkel szennyezett árterületének mentesítését megalapozó vizsgálatok” kutatási szerződésről, Budapest Fővárosi Nővényegészségügyi és Talajvédelmi Állomás Környezetvédelmi Osztály, 1994
- Nánási Irén: Humánökológia, Medicina Könyvkiadó Rt. Budapest, 1999.
- Papp Sándor, Pálmai György - Rolf Kümmel: Környezeti kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- Plumlee, Geoffrey S.: The environmental geochemistry of mineral deposits
- Stecz, J.: Gyöngyösorszi HAF üzem környezetvizsgálata, Állami Népegészségügyi és Tisztiorvosi Szolgálat Heves Megyei Intézete, 1993.
- Stefanovits Pál, Filep György, Füleky György: Talajtan, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1999.
- Stephen Shesky: Comparing field portable X-Ray Fluorescence (XRF) to laboratory analysis of heavy metals in soil, International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Las Vegas, January 29-31, 1997.
- Szalai Zoltán: Szennyezőanyagok hatása ártéri környezetre (A Háros-sziget mintaterület példáján), ELTE Természetföldrajzi Tanszék - MTA-FKI: Doktori (PhD) értekezés tézisei, Budapest, 2000.
- Szalai Zoltán: Ártéri talajok nehézfém-eloszlásának törvényszerűségei, Geográfus Doktoranduszok II. Országos Konferenciája, ELTE TTK Földrajzi Tanszékcsoport, p 5, 1998.
http://www.geo.u-szeged.hu/HGN/PHD/theses/szalai_zoltan.html
- Záray Gabriella: Összefoglaló jelentés a Toka-patak környezetében végzett növény- és talajkémiai vizsgálatokról, Állami Népegészségügyi és Tisztiorvosi Szolgálat Heves Megyei Intézete, 1991. dec. 19.
- A johannesburgi konferencia honlapja: <http://www.johannesburgsummit.org/>

Köszönetnyilvánítás

Dolgozatom megírásában számosan segédkeztek, a helytálló eredmények és magyarázatok létrejöttét nekik köszönhetem, ezért szeretném hálámat kifejezni.

Köszönöm tehát áldozatos munkáját és feltétlen segítségnyújtását Horváth Ákos és Fügedi Ubul témavezetőimnek, Kocsonya András, Pávó Gyula, Csorba Ottó, Bornemissza Györgyné, Weiszburg Tamás, Szabó Csaba, Lovas György, Záray Gyula konzulenseknek, Harangozó Dávid, Szekeres Tamás egykori és mostani évfolyamtársaimnak. Továbbá köszönetet mondok Benkő Leventének aki a mintavételt lehetővé tette és Zsigrainé Vasánits Anikónak, Himics Friderikának, Fábiánné Simon Györgyinek, akik a standardok készítésében adtak segítséget.