

Riolittufa és durva mészkő oldott állapotú ólom (II) ion megkötési képességének vizsgálata

Lead (II) ion removal capacity of coarse limestone and rhyolite tuff from aqueous solutions

Németh Gabriella

BME, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, gabriella.nemeth1@gmail.com

Mlinárik Lilla

BME, Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék, lilla.mlinarik@gmail.com

Török Ákos

BME, Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék, torokakos@mail.bme.hu

ÖSSZEFOGLALÁS: A kőzetek nehézfém megkötő képessége fontos a potenciális környezetszennyeződések terjedése szempontjából. A cikk azt vizsgálja, hogy két hazai kőzettípus a durva mészkő és riolittufa milyen mértékben képes laboratóriumi körülmények között ólom(II) ionok megkötésére. A vizsgálatok során meghatároztuk a kőzetek kőzetfizikai paramétereit víztelített és légszáraz állapotban: testsűrűséget, anyagsűrűséget, kapilláris vízfelvételt, ultrahang terjedési sebességet, felületi keménységet, nyílt és összporozitást. Nedves analitikai vizsgálatokkal modelleztük a két kőzet ólom (II) ion megkötő képességét. A porított kőzetmintákat, valamint a kőzetekből fűrt próbatesteket ólom-nitrát oldatba áztattunk, majd titrimetriás módszerrel meghatároztuk a visszamaradt oldat ólom (II) ion koncentrációját. A vizsgálatok szerint a porított durva mészkő és riolittufa, valamint a riolittufa próbatestek képesek voltak az ólom (II) ionok koncentrációját csökkenteni az oldatban. Ezzel szemben a durva mészkő próbatestek esetében ez a jelenség nem volt kimérhető az alkalmazott módszerrel. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált két kőzet alkalmas lehet későbbi környezetvédelmi eljárásokban való alkalmazásra, mint reaktív gátanyag.

Kulcsszavak: ólom (II) ion, durva mészkő, riolittufa, környezetvédelem

ABSTRACT: The heavy metal absorption of natural stones is important, since it influences the dispersion of pollutants. The present paper analyses the lead absorption capacity of two Hungarian stones, the coarse limestone and rhyolite tuff under laboratory conditions. Petrophysical parameters of rock samples were determined air-dried and in water saturated conditions. These included the documentation of apparent density, real density, capillary water absorption, ultrasound pulse velocity, surface hardness test and open porosity. Wet chemical analysis was used and the powdered rock samples and specimens were put into lead-nitrate solution and the amounts of adsorbed lead (II) ions were identified by titration of the residual solution. According to the tests, the powdered coarse limestone and rhyolite tuff adsorbed lead (II), while the lead concentration was not reduced when bulk specimen of coarse limestone was used. The results suggest that these two types of rocks, could be used in environmental protection technologies such as material of permeable reactive barrier.

keywords: lead (II), coarselimestone, rhyolitetuff, environmentalprotection

1 BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedekben nagy hangsúlyt kapott a toxikus nehézfémek vizsgálata talajban, vízben és levegőben egyaránt. Amennyiben ezeket a szférákat jelentős szennyezés éri, úgy az élőlények is, közvetlenül vagy közvetve, jelentős hatásnak vannak kitéve. A felszíni és felszín alatti vizek mozgásával a kőzettestekre is hatással vannak az antropogén eredetű nehézfém szennyezések. A kőzettestek, a nehézfémekkel szennyezett vizekkel érintkezésbe lépve, jelentősen befolyásolják a vizek nehézfém koncentrációját. Így például a mészkő, vagy a riolittufa kémiai tulajdonságai (ásványos összetétel) révén képes az egyes szennyezőanyagokat megkötni (adszorpció, ásványok felületén kémiai kicsapódással), illetve azokat a természetes geokémiai körfolyamatokból kivonni. Fizikai jellemzőik (porozitás, permeabilitás, pH) pedig befolyásolni tudják a nehézfém tartalmú oldatok hozzáférhetőségét (Azizet

al. 2008; Yao al. 2009; Ismael et al. 2012; Sdiriet al. 2012). Ezeket a tulajdonságokat előszeretettel alkalmazzák az ipar számos területén, például szennyvíz-, és füstgáztisztítási eljárásokban, illetve a mezőgazdasági gyakorlatban talajjavításra. Az elmúlt néhány tíz évben jelentős szerepet kaptak a felszín alatti vizek tisztításában reaktív gátak szűrő anyagaként (Roehlet al. 2005; Thiruvencatachari et al. 2008; Moraci és Calabró, 2010; Wang et al. 2013), valamint veszélyes hulladéktározók befogadó közeteként.

Laboratóriumi kísérleteink során két hazai kőzetanyag, sósókúti durva mészkő és demjéni riolittufa, kőzetfizikai, illetve kémiai jellemzőit/tulajdonságait vizsgáltuk.

Kutatásunk célja, hogy megállapítsuk a vizsgált kőzetanyagok toxikus nehézfém tartalmú oldat (ólom-nitrát) koncentrációjára gyakorolt hatását, illetve ezen kőzetek környezetvédelmi eljárásokban való alkalmazhatóságának további lehetőségét.

2 VIZSGÁLT KŐZETEK

A vizsgálatok során használt miocén korú sárgásfehér színű ooidos-bioklasztos durva mészkő Sósókútról, a horzsaköves riolittufa pedig a szurdokpüspöki kőfejtőből származik. A kőzetmintákból gyémánt betétes fúrófejjel kialakított hengeres próbatestek (1. ábra) segítségével kőzetfizikai vizsgálatokat végeztünk.

A durva mészkő a miocén korban keletkezett karbonátos üledékes kőzet. Uralkodó kőzetalkotói az és szövete alapján több változatát is azonosítható. A vizsgálatokhoz használt típus a sárgásfehér, finom szemű ooidos változat (1. ábra). Szövete mikroszkópos vizsgálatok alapján ooidos grainstone/packstone (Török 2002). A kőzet Budapest térségében két szintben is megjelenik fiatalabb Tinnyei Mészkő Formáció és az idősebb ún. badeni Rákosi Mészkő Formáció szintjében. A legelterjedtebb változata a fiatalabb szarmata mészkő. A legnagyobb mennyiségben a sósókúti és biai (ma Biatorbágy) bányákban fejtették. Ismert és korábban intenzíven hasznosított előfordulásai voltak a főváros belterületén is így Kőbányán, Budafokon és Nagytétényben. Ezekben a helyeken és a város körüli települések mellett Törökbálinton, Diósdon, Érden részben felszín alatti kőfejtőkben fejtették (Schafarzik et al. 1964). A durva mészkövet a főváros középületeinek építéséhez használták előszeretettel (Török 2003). Ma már csak a Sósókúti kőbánya működik.

A kísérletekhez használt világosszürke, fehéres riolittufa a Bükkalja riolittufa takaróihoz tartozó miocén korban keletkezett piroklasztikus kőzet. A három jellemző tufa szórás szintből a (alsó, középső és felső riolittufa) a középső szintbe tartozónak tekinthető. Ennek a tufa szórásnak a vastagsága 2-20 m között változik (Hámor 2001). Jellegzetes kőzetalkotói a világos centiméter is meghaladó méretű horzsakövek (1. ábra). Az üveges alapanyagban még biotitot és kvarcot is fel lehet ismerni. A tufa Eger mellől a demjéni bányából származik.



1. ábra: Durva mészkőből és riolittufából kialakított próbatestek (*coarse limestone and rhyolite tuff cylindrical samples*)

3 MÓDSZEREK

Az elvégzett vizsgálatok során mértük a minták felületi keménységét (Duroszkopos vizsgálat), az ultrahang terjedési sebességét, valamint meghatároztuk a minták sűrűségét, nyílt porozitását, összporozitás értékét, illetve a kapilláris vízfelvételét is.

A kőzetfizikai vizsgálatokat nedves analitikai vizsgálatok követték, melyek két részből álltak. A telítési és adszorpciós vizsgálatokhoz 7-7,5 pH-jú, (20-22 °C-os) 1000 ppm koncentrációjú ólom-nitrát vizes oldatát alkalmaztuk.

Első lépésben a kőzetekből vett mintákat porítottuk, majd 5 g-ot 25 ml ólom-nitrát tartalmú oldatba áztattunk (2.a ábra). 24 órás áztatást követően a leszűrt oldatot titrimetriás vizsgálatnak vetettük alá, mely során megfigyeltük a porított kőzetek ólom-nitrát oldat koncentrációjára gyakorolt hatását (2.c ábra).

Második lépésben a kőzetekből kialakított próbatesteket térfogatuk háromszorosának megfelelő mennyiségű ólom-nitrát oldatba áztattuk 24 órán keresztül (2.b ábra). A kísérletek után visszamaradt oldat koncentrációjának változását szintén titrimetriás vizsgálattal állapítottuk meg (2.c ábra).



2. ábra:Laboratóriumi vizsgálatok. „a”: Porított durva mészkő és riolittufa minták 1000 ppm-es ólom-nitrát oldatba áztatva; „b”: Durva mészkő és riolittufa próbatestek 1000 ppm-es ólom-nitrát oldatban; „c”: Visszamaradt ólom-nitrát oldatok titrimetriás meghatározása. (*Laboratory analyses, a: powdered coarse limestone and rhyolite tuff, b: cylindrical tests specimens in lead-nitrate solution conc. 1000 ppm, c: titration*)

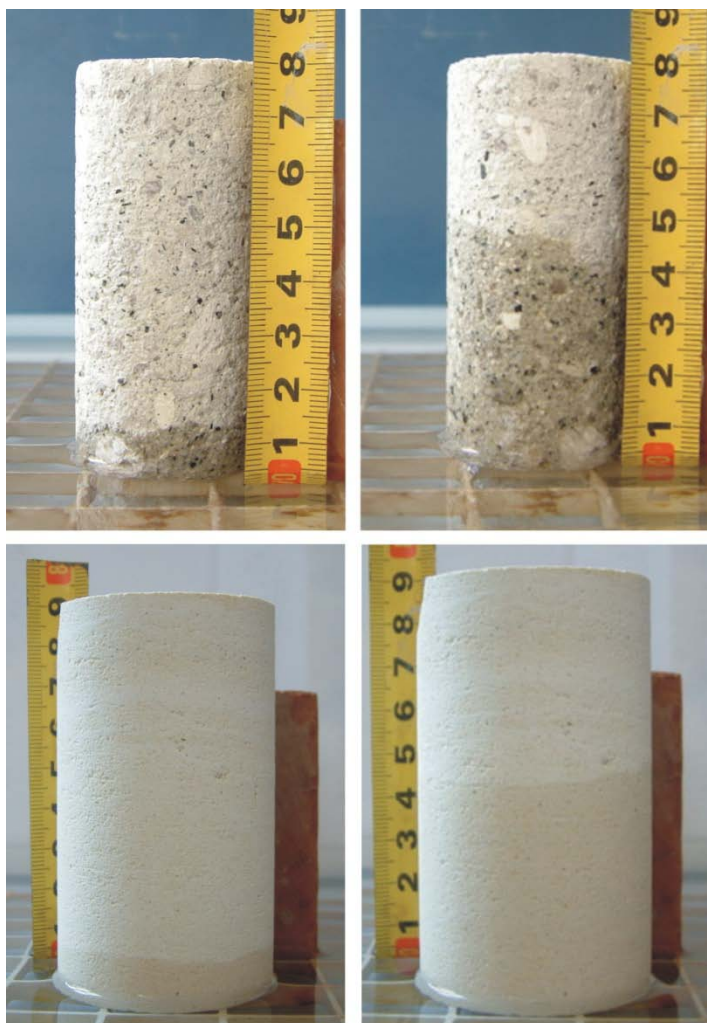
4 EREDMÉNYEK

4.1. Kőzetfizikai vizsgálatok

A Duroszkopos vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a durva mészkő felületi keménysége 5-17, a riolittufáé pedig 6-22 mérési tartományba esett. Az eredmények szerint a riolittufa felületi keménysége nagyobb, mint a durva mészkőé, azonban ezek az adatok tájékoztató jellegűek, a mérések nagy szórását az eltérő ásványok megjelenés okozta. Az ultrahang terjedési sebessége durva mészkőben 2580-3166 m/s, míg a riolittufában pedig 1922-2255 m/s közötti tartományba esett. A kőzetek sűrűség vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a durva mészkő átlag sűrűsége 2,70 g/cm³, a riolittufáé 2,45 g/cm³ volt.

A kapilláris vízfelvétel vizsgálat tapasztalatai szerint a felvett vízmennyiség durva mészkő esetében nagyobb (26,92-26,97 kg/m²), mint a riolittufánál (21,12-21,41 kg/m²) (3. ábra). A vizsgálatok során kapott eredmények alapján, a riolittufa porozitása átlagosan 30,2 %, a durva mészkőé pedig 30,1 % volt. Vagyis a két kőzet nyílt porozitása közel azonos. A riolittufa összporozitása átlagosan 39,38 %, míg a durva mészkőé 30,2 %. A nyílt porozitás és az összporozitás adatait figyelembe véve azt tapasztal-

taltuk, hogy a durva mészkő nyílt porozitás százalékos értéke közel megfelel az összporozitás értékének.



3. ábra. Riolittufa (fent) és durvamészkő (lent) kapillaris vízfelvételi kísérlete (*Capillary water absorption test of rhyolite tuff – top, and coarse limestone -bottom*)

4.2. Kelatometriás vizsgálatok

Az ólom-nitrát oldatba áztatott porított (< 100 μ m szemcseméretű) kőzetminták közepesen durva szűrőpapíron keresztül történő leszűrését követően a visszamaradt oldatok ólom (II) ion tartalmát kelatometriásan (titrálással) határoztuk meg. A vizsgálati eredmények szerint a durva mészkő 1 g-ja közel 2,20 mg ólom (II) iont, a riolittufa 1 g-ja pedig kb. 2,17 mg-ot volt képes megkötni az 1000 ppm kiindulási koncentrációjú ólom-nitrát oldatból (1. táblázat).

1. táblázat. Porított kőzetek áztatásos vizsgálatát követő kelatometriás meghatározás eredményei (*Results of titration of powdered samples*)

	Durva mészkő	Riolittufa
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/ml oldat):	1,097	1,097
Mérőoldat fogyása átlagosan (ml):	6,60	6,65
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/ml oldat):	0,658	0,663
Kőzetminta 1 g-ja által megkötött nehézfém koncentrációja (mg/g porított kőzet):	2,20	2,17

A próbatestek nehézfém oldatba áztatását követő nedves analitikai vizsgálatok alapján arra következtettünk, hogy a riolittufa a mészkőhöz képest csökkenti az ólom (II) ionok koncentrációját. A laboratóriumi vizsgálati eredmények azt mutatták, hogy a durva mészkő 1 g-ja közel 0,65 mg ólom (II) iont, a

riolittufa 1 g-ja pedig kb. 2,34 mg-ot volt képes kivonni az 1000 ppm kiindulási koncentrációjú ólom-nitrát oldatból (2. táblázat).

2. táblázat. Próbatestek áztatásos vizsgálatát követő kelatometriás meghatározás eredményei (*Results of titration of cylindrical samples*).

	Durva mészkő	Riolittufa
Kiindulás oldat koncentrációja (mg/ml oldat):	1,097	1,097
Mérőoldat fogyása átlagosan (ml):	9,70	6,30
Visszamaradt oldat koncentrációja (mg/ml oldat):	0,967	0,629
Kőzetminta 1 g-jára eső megkötött nehézfém mennyisége (mg/g porított kőzet):	0,65	2,34

5 KÖVETKEZTETÉSEK

5.1. Kőzetfizikai jellemzők

A riolittufa vizsgálata során megállapítottuk, hogy a durva mészkőnél tapasztalt értékekhez képest a riolittufa kisebb sűrűség, ultrahang terjedési sebesség, kapilláris vízfelvételi értékekkel rendelkezett. Ennek oka a riolittufában nagy mennyiségben megfigyelhető horzsakövek jelenléte. A horzsakövekben (keletkezési körülményeiknek köszönhetően) rengeteg zárt, levegővel vagy gázzal kitöltött pórus található, mely csökkenti az ultrahang terjedésének sebességét, illetve a kapillárisan felemelkedő víz nem tud a pórusokon keresztül terjedni. Ezáltal csökken az egységnyi kőzet felület által felvehető víz mennyisége. A riolittufa nyílt porozitás értékénél nagyobb összporozitást szintén a horzsakövek miatt tapasztaltunk. Ellentétben a durva mészkővel, ahol a nyílt porozitás és az összporozitás értéke közel azonos volt. Ezen kívül a horzsakő víznél kisebb ($< 1\text{g/cm}^3$) sűrűsége miatt a riolittufa anyagsűrűségét is csökkentette.

5.2. Kelatometriás vizsgálatok

A nedves analitikai vizsgálatok eredménye szerint 1 g porított durva mészkő 2,20 mg ólom (II) iont, 1 g porított riolittufa pedig 2,17 mg –ot tudott immobilizálni 1000 ppm-es oldatból. A titrimetriás vizsgálat során számolni kell azzal, hogy a porított kőzetanyagok által immobilizált fém ionok mennyisége nagyobb mértékű, mivel a porított minták nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, így több fémot tudnak a felületükön megkötöni és ez által csökkentik a visszamaradó oldat koncentrációját.

A próbatestek 24 órás áztatásos vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a riolittufa 1 g-ja 2,34 mg ólom (II) iont volt képes immobilizálni az 1000 ppm-es ólom-nitrát oldatból. A durva mészkő által megkötött ólom (II) ionok mennyisége a riolittufához képest elenyésző volt. Ennek a jelenségnek az oka feltehetően a vizsgált kőzetek szöveti sajátosságaiban rejlik. A durva mészkő pórusai sokkal kisebbek a riolittufához képest, amit az ultrahangos vizsgálat eredményei is részben alátámasztanak (nagyobb ultrahang terjedési sebesség durva mészkőben), így az oldat terjedése során a pórusok a nagy sótartalmú (1000 ppm koncentrációjú ólom-nitrát) oldatok következtében eltömődhetnek és sokkal kevesebb ólom (II) ion tud a mészkőben megkötődni. További vizsgálatok ezzel a jelenséggel kapcsolatban még folyamatban vannak. Feltételezésünk szerint a riolittufa ólom (II) ion megkötő képességében fontos szerepet játszik a kőzet nagy porozitása (valamint a durva mészkőhöz képest nagyobb pórusát-mérője), ami lehetővé teszi az oldatok szabad áramlását a kőzetben, és ez elősegíti a megnövekedett fajlagos felületen történő nehézfém ionok immobilizálódását.

6 ÖSSZEFOGLALÁS

Az elvégzett vizsgálatok alapján elmondható, hogy a vizsgált durva mészkő, és riolittufa is képes volt az ólom (II) ion tartalmú oldat (ólom-nitrát) koncentrációját csökkenteni. Durva mészkő esetében nem, de a riolittufa próbatesteknél elősegíthette a kőzetfizikai mérések során megállapított nagy (közel 30 %-os) porozitás az ólom (II) ionok immobilizálódását. A nagy porozitás lehetővé tette az oldatok terjedését a kőzetmintákon belül, és az így megnövekedett fajlagos felületük mentén sokkal nagyobb mennyiségben tudtak megkötődni az ólom (II) ionok.

Riolittufák esetében a kelatometriás mérések során kapott koncentráció értékek század akkora, mint Ismael et al. (2012) által megfigyelt koncentráció értékek a tokaji Király-hegyen található zeolitos rio-

littufában. A vizsgált minták csekély zeolit tartalma ellenére ez a nehézfém immobilizációs érték igen ígéretes az Eger környéki riolittufa, és a sóskúti durva mészkő további, környezetvédelmi technológiában (reaktív gátak) való alkalmazhatósága szempontjából.

7 IRODALOMJEGYZÉK

- Aziz, H. A., Adlan, M. N., Ariffin, K. S. 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treated by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99. (6): 1578-1583.
- Hámor G. 2001. Genesis and evolution of the Pannonian Basin. In: Haas, J. (ed) *Geology of Hungary*, Eötvös Kiadó, Budapest, 193-242.
- Ismael, I. S.; Melegy, A.; Kratochvil, T. 2012. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated zeolites. *Geotechnical and Geological Engineering*, 30., 253-262.
- Moraci, N.; Calabró, P. S. 2010. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers - *Journal of Environmental Management*, 91., 2336-2341.
- Roehl, K.E.; Meggyes, T.; Simon, F.G.; Stewart, D.I. 2005. *Long-term performance of permeable reactive barriers*, Elsevier Science, 1-25.
- Schafarzik F., Vendl A., Papp F. 1964. *Geológiai kirándulások Budapest környékén*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 296p.
- Sdiri, A.; Higashi, T.; Jamoussi, F.; Bouaziz, S. 2012. Effect of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous system. *Journal of Environmental Management*, 93. (1), 245-253.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Naidu, R. 2008. Permeable reactive barrier for ground water remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 145-156.
- Török Á. 2002. Oolitic limestone in polluted atmospheric environment in Budapest: weathering phenomena and alterations in physical properties. In: Siegesmund, S., Weiss, T., S., Vollbrecht, A (Eds.), *Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. Geological Society, London, Special Publications, 205, 363-379.
- Török Á. 2003. Durva mészkőből épült műemlékek károsodása légszennyezés hatására. In: Török, Á. (szerk.), *Mérnökgeológiai Jubileumi Konferencia*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 287-301.
- Wang, Y.; Sikora, S.; Townsend, T. G. 2013. Ferrous iron removal by limestone and crushed concrete in dynamic flow columns. *Journal of Environmental Management*, 124., 165-171.
- Yao, Z., Zhou, L., Bao, Z., Gao, P., Sun, X. 2009. High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone. *Chinese Journal of Geochemistry*, 28. (3), 293-298.